

# Request Form for Translation

U. S. Serial No. : 09/882,596  
Requester's Name: Peter Szekely  
Phone No. : 308-2460  
Fax No. : \_\_\_\_\_  
Office Location: CPB 4013  
Art Unit/Org. : 1714  
Group Director: Stone  
Is this for Board of Patent Appeals? No

Date of Request: 3/14/03  
Date Needed By: 4/15/03  
(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

SPE Signature Required for RUSH:

## Document Identification (Select One):

\*\* (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)\*\*

1. X Patent Document No. 4129930  
Language German  
Country Code DE  
Publication Date 3/11/93  
No. of Pages \_\_\_\_\_ (filled by STIC)

2. \_\_\_\_\_ Article Author \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_ Other Type of Document \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_

## Document Delivery (Select Preference):

☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)  
☒ Call for Pick-up Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)  
☐ Fax Back Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)

## STIC USE ONLY

### COPY/SEARCH

Processor: \_\_\_\_\_  
Date assigned: \_\_\_\_\_  
Date filled: \_\_\_\_\_  
Equivalent found: \_\_\_\_\_ (Yes/No)

Doc. No.: \_\_\_\_\_  
Country: \_\_\_\_\_

Remarks: \_\_\_\_\_

### TRANSLATION

Date logged in: \_\_\_\_\_  
PTO estimated words: 1200  
Number of pages: 3  
In-House Translation Available: \_\_\_\_\_  
In-House: \_\_\_\_\_ Contractor: \_\_\_\_\_  
Translator: \_\_\_\_\_ Name: \_\_\_\_\_  
Assigned: \_\_\_\_\_ Priority: \_\_\_\_\_  
Returned: \_\_\_\_\_ Sent: \_\_\_\_\_  
Returned: \_\_\_\_\_

Translation Branch  
The world of foreign prior art to you.

Translations

PTO 2003-2346  
S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881  
Fax: 308-0989  
Location: Crystal Plaza 3/4  
Room 2C01

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

Y (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

N (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

N (Yes/No)

PTO 03-2346

German Patent No. 41 29 980 A 1

THERMOPLASTIC MOLDING COMPOUNDS BASED ON THERMOPLASTIC POLYESTER  
ELASTOMERS AND OXAZOLINES

Dr. Klaus-Dieter Plitzko and Dr. Graham Edmund McKee

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. MARCH 2003  
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY  
GERMAN PATENT OFFICE  
PATENT NO. 41 29 980 A 1  
(Offenlegungsschrift)

Int. Cl. <sup>5</sup> :	C 08 L 67/02
	C 08 K 5/353
	D 01 F 6/92
	//C08J 5/00
	5/18
	H01B 3/30
Filing No.:	P 41 29 980.9
Filing Date:	September 10, 1991
Publication Date:	March 11, 1993

THERMOPLASTIC MOLDING COMPOUNDS BASED ON THERMOPLASTIC  
POLYESTER ELASTOMERS AND OXAZOLINES

[Thermoplastische Formmassen auf der Basis von thermoplastischen Polyester-Elastomeren und  
Oxazolinen]

Inventors:	Dr. Klaus-Dieter Plitzko 6703 Limburgerhof, DE
	Dr. Graham Edmund McKee 6940 Weinheim, DE
Applicant:	BASF AG 6700 Ludwigshafen, DE

Petition for examination has been submitted in accordance with § 44 of the Patent Law.

[Abstract]

Thermoplastic molding compounds containing as important components  
A) 0.1 to 99.9 wt% of a thermoplastic polyester elastomer,  
B) 0.1 to 10 wt% of an oxazoline compound  
and

C) 0 to 50% fiber or particulate fillers or their mixtures.

#### Description

This invention concerns thermoplastic molding compounds that contain as important components

A) 0.1 to 99.9 wt% of a thermoplastic polyester elastomer,

B) 0.1 to 10 wt% of an oxazoline compound and

C) 0 to 50% fiber or particulate fillers or their mixtures.

In addition, the invention concerns a method for producing these thermoplastic molding compounds, their use for production of fibers, films and molded articles, as well as the fibers, films and molded articles that can be obtained in this case from the thermoplastic molding compounds.

Thermoplastic molding compounds based on thermoplastic polyester elastomers are used in many different areas because of their property profile, for example in automobile construction and in the electrotechnology.

In the processing of thermoplastic polyester elastomers at high temperatures, however, the property level suffers, since these materials are in this case subject to thermooxidative and even hydrolytic degradation.

The addition of polycarbodiimides as stabilizers to thermoplastic polyester elastomers was described in US-A 38 35 098. The molded articles produced from these materials, however, did not afford the desired mechanical property profile while having at the same time good long term behavior in heat or under the effect of water.

The polyester resins described in JP-A 57-306-123, which consist of polyalkylene terephthalates, polyester ethers and cycloiminoethers, have the same disadvantages.

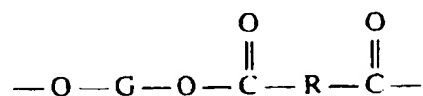
The thermoplastic molding compounds in accordance with the invention contain as component (A) 0.1 to 99.9 wt%, preferably 10 to 99.9, especially 30 to 99.9 wt% of a thermoplastic polyester elastomer.

Thermoplastic polyester elastomers here are understood to be segmented copolyether esters that contain long-chain segments, which as a rule derive from poly(alkylene oxide) glycols, and short-chain segments that derive from low-molecular diols and carboxylic acids.

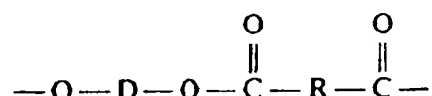
Such products are substantially known and have been described in the literature. One may refer here, only as a matter of example, to the US Patents 36 51 014, 37 84 520, 41 85 003 and 41 36 090, as well as to some publications by G. K. Hoeschele (Chimia 28, (9), 544 (1974); Angew. Makromolek. Chemie 58/59, 299-319 (1977) and Pol. Eng. Sci. 848, (1974)).

Products under the trade name HYTREL® (DuPont), PELPRENE® (Toyobo Co. Ltd.) and ARNITEL® (Akzo), to name only a few, are also commercially available.

Quite generally speaking, the thermoplastic polyester elastomers in accordance with the invention (copolyether esters) are composed of long-chain segments of the general formula



and short-chain segments of the general formula



where

G is a divalent residue that arises after the removal of the terminal hydroxyl groups from a poly(alkylene oxide) glycol with molecular weight (number average) of preferably 200 to 6000, especially 600 to 4000,

D is a divalent residue that arises after the removal of the terminal hydroxyl groups from a low-molecular diols with a molecular weight (weight average) of preferably less than 250, and

R is a divalent residue that arises after the removal of the carboxyl groups from a dicarboxylic acid with a molecular weight (weight average) of preferably less than 300.

Of course, mixtures of more than one poly(alkylene oxide) glycol, more than one diol or more than one dicarboxylic acid can also be used.

The poly(alkylene oxide) glycols HO-G-OH preferably have a melting point of less than 55°C and a carbon/oxygen mol ratio of preferably 2 to 10, especially 2 to 6.

Examples of poly(alkylene oxide) glycols are poly(ethylene oxide) glycol, poly(1,2-propylene oxide) glycol, poly(1,3-propylene oxide) glycol, poly(1,2-butylene oxide) glycol, poly(1,3-butylene oxide) glycol, poly(1,4-butylene oxide) glycol, poly(pentamethylene oxide) glycol, poly(hexamethylene oxide) glycol, poly(heptamethylene oxide) glycol, poly(octamethylene oxide) glycol, poly(nonamethylene oxide) glycol, as well as statistical or block copolymers of various ones of these glycols.

Poly(ethylene oxide) glycol, poly(1,2-propylene oxide) glycol, poly(1,3-propylene oxide) glycol, poly(1,2-butylene oxide) glycol and poly(1,4-butylene oxide) glycol, as well as their mixtures, are preferred. The weight fraction of the long-chain segments, which derive from the said poly(alkylene oxide) glycols and dicarboxylic acids, in general lies in the range from 5 to

70 wt%, preferably from 7 to 50 wt%, with respect to the total weight of component (A).

Quite generally, low-molecular diols with molecular weights of preferably less than 250 are possibilities as diols HO-D-OH. These can have linear or branched, cycloaliphatic or aromatic basic structures.

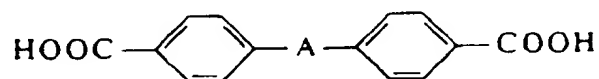
Diols with 2 to 15 C atoms are preferred. One may mention here, only as a matter of example 1,2-ethanediol, 1,3-propanediol, 1,2-propanediol, 1,4-butanediol, 1,3-butanediol, 1,2-butanediol, 1,5-pentane diol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,6-hexanediol and its isomers, decamethylenediol, the isomeric dihydroxycyclohexanes, resorcinol, hydroquinone and the various dihydroxynaphthalenes. Of these, aliphatic diols with 2 to 8, especially 2 to 4 C atoms, are especially preferred (1,2-ethanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol).

Unsaturated diols have also turned out to be suitable in some cases, for example but-2-ene-1,4-diol, especially in mixtures with the saturated diols mentioned above. Examples of copolyether esters of such mixtures can be found in EP-A 49 823.

Finally, diphenols like 4,4'-dihydroxybiphenyl, di-(4-hydroxyphenyl)methane and 2,2'-di-(4-hydroxyphenyl)propane (frequently also called bisphenol A) may also be mentioned as diols.

Of course, instead of the diols it is also possible to use their ester-forming derivatives; in these cases the molecular weight can of course also be more than 250, according to the kind of derivative, since the preferred molecular weight range ( $M_w < 250$ ) refers to the diols themselves. The dicarboxylic acids HOOC-R-COOH preferably have molecular weights of less than 300 and can be aromatic, aliphatic or cycloaliphatic. The dicarboxylic acids can also have substituents that do not interfere with the course of the polymerization reaction.

As examples of aromatic dicarboxylic acids one may mention terephthalic acid, isophthalic acid, substituted dicarboxylic acids of the general formula



where A is a chemical bond, an alkylene group with 1 to 3 C atoms, -CO-, -S- or -SO<sub>2</sub>-, and 1,5-2,5- and 2,7-naphthalenedicarboxylic acids and their C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl-substituted derivatives. Of these, terephthalic acid, isophthalic acid, their mixtures or mixtures of terephthalic or isophthalic acid with other dicarboxylic acids are preferred.

Aliphatic dicarboxylic acids that can be used are, for example, oxalic acid, fumaric acid, maleic acid, citraconic acid, sebacic acid, adipic acid, glutaric acid, succinic acid, azelaic acid, to name only a few.

Of course, mixtures of different aliphatic carboxylic acids can also be used. As in the case of the diols it is possible to use instead of the acids themselves their ester-forming derivatives. This has also turned out to be particularly advantageous in some cases.

For other long-chain glycols HO-G-OH, short-chain diols HO-D-OH and dicarboxylic acids HOOC-R-COOH reference is made to US-A 36 51 014.

As already mentioned above, the fraction of the long chain segments is in general 5 to 70 wt%, preferably 7 to 50 wt%, and the fraction of the short-chain segments is correspondingly 30 to 95 wt%, preferably 50 to 93 wt%. The weight fraction of the relevant segments affects the hardness of the products, among other things.

The dicarboxylic acids in the long-chain and short-chain segments can be the same or different; likewise, mixtures of diols and dicarboxylic acids can also be used in the preparation of the long-chain or short-chain segments.

The above exposition shows that a large number of different copolyether esters can be used as component (A). Of these, copolyether esters whose long-chain units derive from poly(1,4-alkylene oxide) glycol with a molecular weight of 600 to 2000, terephthalic acid and 1,4-butanediol are preferred.

In individual cases it proved to be advantageous to replace a part of the terephthalic acid by isophthalic acid, adipic acid or sebacic acid or a part of the 1,4-butanediol by other diols, for example 1,3-propanediol, 1,5-pentanediol or but-2-ene-1,4-diol. Such products are described in US-A 36 51 014 and EP-A 49 823.

The copolyether esters described here can be prepared in a simple way by a conventional transesterification reaction, as described in US-A 36 51 014, US-A 37 84 420 and a review article by G. K. Hoeschele (*Chimia* 28, 544 (1974)). In a preferred process dicarboxylic acids, for example dimethyl terephthalate, together with a long-chain diol, for example poly(1,4-butylene oxide) glycol with molecular weight of 600 to 2000 and a molar excess of a diol, for example 1,4-butanediol, are heated in the presence of a suitable catalyst to about 150 to 260°C at preferably ambient pressure, where the methanol formed by the ester exchange is distilled out. The heating is continued until no more methanol arises. In each case according to the temperature, the catalyst, the starting substances, the excess of glycol, and the equipment, this reaction can be complete in a few minutes to a couple of hours. In this procedure one obtains prepolymers with low molecular weight, which can then be converted to the desired copolyether esters with high molecular weight by the procedure described below.

The long-chain glycols can, for example, be reacted with a short-chain ester homopolymer or copolymer with high or low molecular weight in the presence of a suitable catalyst until a statistical distribution is present. The short-chain ester homopolymer or copolymer can be prepared by a reaction as described above or from the free acids and the diol acetates. The short-chain ester copolymer can alternatively also be obtained by direct esterification of suitable acids, anhydrides or acid chlorides, for example with diols or by other

procedures such as the reaction of the acids with cyclic ethers or carbonates. Of course, this method can also be carried out in the presence of long-chain glycols.

The resulting prepolymer can then be converted to a polymer with high molecular weight in a conventional polycondensation by distilling out the excess short-chain diol. An additional ester exchange takes place during the polycondensation and serves to increase the molecular weight and to achieve the statistical distribution of the arrangement of the copolyether ester units. The best results are generally achieved when the polycondensation is carried out at pressures of less than 1 mmHg and at 220 to 270°C in less than about two hours and in the presence of antioxidants.

The polymerization method that is simplest to manage is dependent on the ester exchange for the completion of the polymerization reaction. To avoid excessive residence times at high temperatures, with possible irreversible thermal degradation, it is recommended to use a catalyst for the transesterification reaction. A large number of different catalysts can be used here. However, organic titanates like tetrabutyl orthotitanate or tetraisopropyl titanate are preferred, by themselves or in combination with calcium or magnesium acetates. Complex titanates such as  $\text{MG}[\text{HTi}(\text{OR})_6]_2$ , which derive from alkali or alkaline earth oxides and titanium esters, are also very effective. Inorganic titanates like lanthanum titanate or calcium acetate/antimony trioxide mixtures and lithium and magnesium alkoxides are representative of other catalysts that can be used.

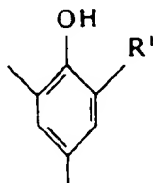
Transesterification polymerizations are usually carried out in the melt without the addition of a solvent, but inert solvents can be used to facilitate the removal of the volatile components from the mass at low temperatures. This procedure is especially valuable in the production of prepolymers, for example by direct esterification. Certain low-molecular diols, for example butanediol in terphenyl, however, can easily be removed during the polymerization by azeotropic distillation. Other special polymerization techniques, for example thin layer polymerizations, can serve for the production of special polymers. The preparation of the copolymer ether esters, i.e., each segment of the polymerization, can be carried out both continuously (in this regard see also DE-A 38 20 362) as well as batchwise. The polycondensation of the prepolymer can also be carried out in the solid phase, by heating the finely divided solid prepolymer in a vacuum of released low molecular diols. This method has the advantage that degradation is prevented, since one must operate at temperatures below the softening point of the prepolymer. The disadvantage of this method is the relatively large expenditure of time needed to achieve a given degree of polymerization.

Most copolyether ester compositions containing 0.05 to 5 wt%, preferably 0.2 to 3 wt% (with respect to the copolyether ester), of an antioxidation agent, preferably sterically hindered



phenols and arylamines, as described in US-A 41 36 090 and US-A 41 85 003 and in an article by G. K. Hoeschele (Angew. Makromolek. Chemie 58/59, 299-319 (1977)).

Antioxidation agents based on sterically hindered phenols generally have one or more residues of the general formula



where  $R^1$  means a secondary or really preferably a tertiary alkyl group. Examples of hindered phenol antioxidants are:

Monohydric phenols like 2,5-di-tert-butyl-4-methylphenol, butylated p-phenylphenol and 2-( $\alpha$ -methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol;

Bisphenols like 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenyl), 4,4'-methylenebis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-butylenebis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-methylenebis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol) and 2,2'-thiobis(4-methyl-6-tert-butylphenol);

Trisphenols like 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydroquinamoyl)hexahydro-s-triazine, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene and tri-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl) phosphite.

Of these phenolic antioxidants 1,3,6-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene (Irganox® 1330, Ciba Geigy) is especially preferred.

Model arylamine antioxidants include:

Diarylamine like phenylnaphthylamines, octylated diphenylamine, 4,4'-dimethoxydiphenylamine, 4,4'-bis( $\alpha,\alpha'$ -methylbenzyl)diphenylamine (Vulkanox DDA®, Bayer), 4,4'-bis( $\alpha,\alpha'$ -dimethylbenzyl)diphenylamine (Naugard 445®, Uniroyal) and isopropoxydiphenylamine;

p-Phenylenediamine derivatives like N,N'-bis-1-methylheptyl-p-phenylenediamine, N,N'-di- $\beta$ -naphthyl-p-phenylenediamine, N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine, N-cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine and N-sec-butyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine;

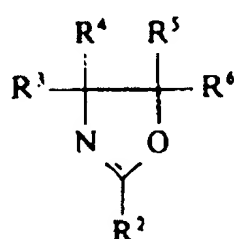
Ketone-aldehyde-amine condensates like polymerized 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline, 6-ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline, diphenylamine-acetone condensation products, N-phenyl- $\beta$ -naphthylamine-acetone condensation products, butyraldehyde-aniline condensation products and aldol- $\alpha$ -naphthylamine.

Of the arylamine antioxidants 4,4'-bis( $\alpha,\alpha'$ -methylbenzyl)diphenylamine (Vulkanox DDA®, Bayer) and 4,4'-bis( $\alpha,\alpha'$ -dimethylbenzyl)diphenylamine (Naugard 445®, Uniroyal) are especially preferred.

The especially preferred copolyether ester compositions contain 0.2 to 3 wt% antioxidant, preferably 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene (Irganox® 1330, Ciba Geigy) and/or 4,4'-bis( $\alpha,\alpha'$ -dimethylbenzyl)diphenylamine (Vulkanox DDA®, Bayer) or 4,4'-bis( $\alpha,\alpha'$ -dimethylbenzyl)diphenylamine (Naugard 445®, Uniroyal).

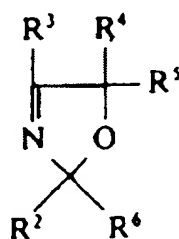
The thermoplastic molding compounds in accordance with the invention contain as component (B) 0.1 to 10 wt%, preferably 0.1 to 5 wt% and especially 0.1 to 2 wt%, of an oxazoline compound.

The term oxazoline compound includes the three tautomeric forms of the monooxazolines



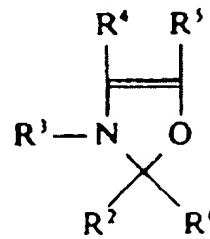
(I)

2-oxazolines



(II)

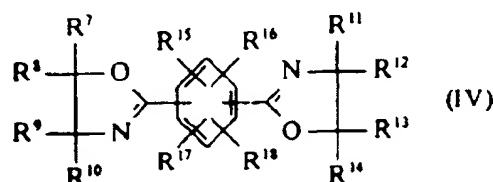
3-oxazolines



(III)

4-oxazolines

and bisoxazolines of the general formula IV



(IV)

in which the substituents  $R^2$  to  $R^6$  have the following meanings:

Hydrogen atoms, alkyl, alkenyl, aryl, hydroxylalkyl, hydroxyaryl, alkoxyalkyl, alkoxyaryl, alkyl ester, aryl ester, acyloxyalkyl, acyloxyaryl, halogenalkyl, halogenaryl, nitroalkyl, nitroaryl, benzamidoalkyl, benzamidoaryl, hydroxyaminocarbonyl, perhaloalkyl, perhaloaryl, halogen, amino, vinyl or mercapto groups, where the alkyl residues each have 1 to 2 C atoms, the alkenyl residues 2 to 22 C atoms and the aryl residues 6 to 14 C atoms.

Mixtures of different oxazolines can also be used as component (B). Among the monooxazolines and 2-oxazolines are preferred, especially ones in which

$R^2$  stands for alkyl, alkenyl, hydroxyalkyl;

$R^3$  and  $R^4$  stand for alkyl, hydroxyalkyl, alkoxyalkyl; and

$R^5$  and  $R^6$  stand for hydrogen atoms, alkyl and hydroxyalkyl groups, where the alkyl residues preferably have 1 to 18 C atoms and the alkylene residues 2 to 18 C atoms.

Of the bisoxazolines of general formula IV, one should mention in particular those that are symmetrically structured (i.e.,  $R^7 = R^{11}$ ,  $R^8 = R^{12}$ ,  $R^9 = R^{13}$  and  $R^{10} = R^{14}$ ) and stand in meta- or para-position to the aromatic ring. One should mention in particular 2,2'-p-phenylenebis(4,4'-dimethyl-2-oxazoline), 2,2'-p-phenylenebis(4-phenyl-2-oxazoline), 2,2'-m-phenylene-bis(2-oxazoline), 2,2'-m-phenylenebis(4-methyl-2-oxazoline), 2,2'-m-phenylenebis(4,4'-dimethyl-2-oxazoline) and 2,2'-m-phenylenebis(4-phenyl-2-oxazoline), as well as 2,2'-m-phenylenebis(4-phenyl-2-oxazoline), along with the especially preferred 2,2'-p-phenylenebis(2-oxazoline) and 2,2'-m-phenylenebis(2-oxazoline).

These oxazoline compounds and methods for producing them are known to the specialist and are described, for example, in the article by J. A. Frump in Chem. Rev. 71, pp. 483-505 (1971).

The thermoplastic molding compounds in accordance with the invention can contain as component (C) the usual additives and processing aids such as stabilizers, antioxidants to prevent thermal decomposition, and decomposition by ultraviolet light, lubricant and mold release agents, colorants like dyes and pigments, fiber and powder fillers and reinforcing agents, nucleation agents, plasticizers, etc., the fraction of which as a rule does not amount to more than 50 wt% with respect to the weight of the copolyether esters.

The stabilizers can be added to the copolyether esters in any stage of manufacture. However, they are preferably added as early as possible so as to develop their particular effect. The antioxidants of the class of the sterically hindered phenols and arylamines that were already mentioned are considered to be stabilizers. The fraction of the stabilizers is in general no more than 5 wt%, preferably less than 3 wt%.

Various substituted benzotriazoles, benzophenones, resorcinols and salicylates, sterically hindered amines and organic nickel compounds, for example, may be mentioned as UV stabilizers, which are used in general in amount up to 2 wt% with respect to the copolyether ester.

Lubricants and mold release agents added as a rule in amounts of a maximum of 1 wt% with respect to the total weight of the molded compound. Examples of these are stearic acid, stearic alcohol and stearic acid amides.

In addition, organic dyes like nigrosine, pigments like titanium dioxide, phthalocyanines, ultramarine blue and carbon black can be added as colorants, in addition to fiber and powdered fillers and reinforcing agents. Examples of the latter are carbon fibers, glass fibers, amorphous silica, calcium silicate, aluminum silicate, magnesium carbonate, kaolin, chalk, powdered quartz,

mica, and feldspar. White or light colored fillers are preferred for use in the case of non-discoloring compositions. The fraction of such fillers and colorants is in general up to 50 wt% with respect to the total weight of the molding compound.

Talcum, calcium fluoride, sodium phenylphosphonate, aluminum oxide, and finely divided polytetrafluoroethylene, for example, can be used as nucleation agents.

Examples of plasticizers that may be mentioned are dioctyl phthalate, dibenzyl phthalate, butylbenzyl phthalate, hydrocarbon oils, N-(n-butyl)benzosulfonamide and o- and p-tolylethersulfonamide.

All of the flame retardants known for polyesters, especially ones based on phosphorus compounds or red phosphorus itself, can be added as additional additives.

The preparation of the thermoplastic molding compounds in accordance with the invention is not substantially critical.

Thus the antioxidant can be added at any point in time during the production of the copolyether ester or after its production. Preferably an antioxidant should present during the polymerization step of the reaction in an amount of at least 0.1 wt% with respect to the estimated weight yield of copolyether ester product, preferably in an amount of 0.5 to 3 wt%. Preferably an appropriate antioxidant is also present at every point in the process at which the poly(alkylene oxide) glycol is exposed to high temperatures, for example over about 100°C. The antioxidant can, depending on its melting point, be added as a solid, as a liquid melt, or as a solution or dispersion to one or more of the reactants. In a discontinuous process it is convenient to add it as a solid or as a solution or a dispersion in the diol or in the poly(alkylene oxide) glycol at the time of charging the reactor. In a continuous process its addition is especially convenient as solution or dispersion in the diol and/or glycol being fed to the process. Of course, the antioxidant can also be added in later stages of the process and even after the end of the preparation of the copolyether ester. Addition of the total amount of antioxidant that is desired in the end copolyether ester is especially easy during its preparation, but one can also add additional amounts of antioxidant to the end copolyether ester by melt mixing.

During the preparation of the copolyether ester the antioxidant prevents the oxidative degradation of the reactants (for example by incoming air) and of the polymer that is being formed. The preferred antioxidants do not cause any disruption of the transesterification or interaction with transesterification catalysts. By reducing or preventing oxidative degradation one obtains a more uniform product of higher grade, which is expressed on the one hand in an improved inherent viscosity and on the other in an improved color.

Like the antioxidant, components (B) and optionally (C) can be added at any time during the production of the copolyether ester or at the time at which the molten copolymer is removed

from the end step of the polycondensation or later in a special step, in which the copolyether ester is remelted.

One can also add a portion of the oxazoline compound immediately, then supply the copolyether ester and add the remainder later in a special melt mixing.

The temperature needed to soften or melt the copolyether ester is dependent on the relevant copolyether ester, but in general it lies in the range from 140 to 280°C.

In any case it turned out to be a good idea if the reaction mixture is stirred during the reaction period. The production of the thermoplastic molding compounds in accordance with the invention can take place in the usual reactors that are used for this, for example in heated rubber mills, internal mixers or extruders with single or twin screws.

Preferred method consists of reacting the monomers that form component (A), optionally the antioxidation agent, component (B) and optionally (C) at temperature of 200 to 270°C under intimate mixing. As a rule, one operates at pressures of 1 to 1013 mbar and carries out polymerization for 0.5 to 5 hours.

The thermoplastic molding compounds in accordance with the invention are characterized by an overall well balanced spectrum of properties, especially by good thermal stability and resistance to hydrolysis.

## Examples

The following components are used:

### Component A

A copolyether ester produced from dimethyl terephthalate (DMT), poly(tetramethylene oxide) glycol with average molecular weight (number average) of 1000 (PTHF), 1,4-butanediol (BD) and tetrabutyl orthotitanate.

### Antioxidation Agent (AO)

AO1: 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene (Irganox®, Ciba Geigy)

AO2: 4,4'-Bis-( $\alpha,\alpha'$ -methylbenzyl)diphenylamine (Vulkanox® DDA, Bayer)

AO3: 4,4'-Bis-( $\alpha'\alpha'$ -dimethylbenzyl)diphenylamine (Naugard® 445, Uniroyal)

### Component B

B1: 4-Ethyl-2-(heptadecenyl-4-hydroxymethyl-2-oxazoline (Alkaterge®-E, Angus Chemical Company, Northbrook)

B2: 2-(Heptadecenyl)-4-hydroxymethyl-2-oxazoline (Alkaterge®-T, Angus Chemical Company, Northbrook)

B3: 2,2'-[(2-heptadecyl-4(5H)-oxazolylidene)bis(methylenoxy-2,1-ethandiylloxy)]bisethanol (Alkaterge®-T-IV, Angus Chemical Company, Northbrook)

B4: 2,2'-(1,3-Phenylene)bis(2-oxazoline) (1,3-PBO®, Takeda Chemical Industries, Ltd., Osaka)

B5: 2,2'-(1,4-Phenylene)bis(2-oxazoline) (1,4-PBO®, Takeda Chemical Industries, Ltd., Osaka)

### Examples 1 to 21

#### Production of thermoplastic molding compounds

The monomers forming component (A), optionally the relevant antioxidant agents AO and the relevant component (B) were introduced into a reactor, which was provided with an oil-heated jacket, and agitator, which was matched to the inner curvature of the reactor and had a gap between it and the reactor wall that was as small as possible, a vacuum attachment, a nitrogen supply and the conventional measurement and control devices. The reaction took place over a period of 90 min at a pressure of 1 bar and at a temperature that was 220°C at the end of this reaction, where methanol that formed was removed from the reaction mixture. Then the temperature was raised to 250°C, the pressure was reduced to less than 1 mbar in a period of 30 min and polymerization was carried out for 2 hours. Excess 1,4-butanediol was removed in this process. The result was a viscous melt that was extruded through a nozzle into water then granulated and dried.

### Comparison Examples V1 to V7

#### Comparison Example V1

The procedure was carried out as in Examples 1 to 21, but without the addition of an antioxidant AO and without the addition of a component (B).

### Comparison Examples V2 to V7

The procedure was the same as in Examples 1 to 21, but without the addition of a component (B), and in return an aromatic polycarbodiimide (Stabaxol®P, Bayer) was added a stabilizer S in Comparison Examples V2, V4 and V7.

The relative viscosities  $V_{rel}$  of the polymers were determined at 25°C using solutions of phenol/chlorobenzene (50:50 parts by weight) with a polymer concentration of 0.005 g/cm<sup>3</sup>, by analogy with DIN 53 726.

The carboxyl number COOH (meq/kg) was determined by a potentiographic method, analogously to polyethylene terephthalate.

The density was determined ( $\text{g/cm}^3$ ) by DIN 53 479, the Shore D hardness was determined by DIN 53 505 and the melt flow index MFI ( $\text{g/10 min}$ ) was determined at  $230^\circ\text{C}$  and 2.16 kg load in accordance with DIN 53 735. The tensile strength  $\sigma_B$  ( $\text{N/mm}^2$ ), the tensile elongation  $\sigma_B$  (%), the tensile strength at 100% elongation  $\sigma_{B100}$  ( $\text{N/mm}^2$ ), the tensile strength at 300% elongation  $\sigma_{B300}$  ( $\text{N/mm}^2$ ), the yield stress  $\sigma_S$  ( $\text{N/mm}^2$ ) and the yield elongation  $\sigma_S$  (%) were determined by DIN 53 455.

The E modulus ( $\text{N/mm}^2$ ) was determined according to DIN 53 457.

The notched impact strength  $a_K$  ( $\text{kJ/m}^2$ )/(% failure) was determined at  $+23^\circ\text{C}$  and  $-40^\circ\text{C}$  by DIN 53 453, and the Plastechon test\*  $WF_{\max}$  (Nm)/ $W_{\text{total}}$ (Nm) was determined at  $+23^\circ\text{C}$  and  $-40^\circ\text{C}$  in accordance with DIN 53 443.

The Vicat temperatures A (at 9.81 N) and B (at 49.05 N) were determined by DIN 53 460.

The heat and hydrolysis storage tests were carried out on the test pieces described in DIN 53 455.

The viscosity degradation is given as a percentage decrease of the relative viscosity due to storage and heat or hydrolysis.

The following tables give insight into the compositions and properties.

---

\* [Translator's note: I am unable to find this test in my sources.]

Table 1

①	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
② Zusammensetzung:							
DMT[Gew.-Teile]	61,4	61,4	61,4	61,5	61,1	43,0	62,0
PTHF[Gew.-Teile]	31,7	31,7	31,7	31,8	31,6	54,6	32,1
BD[Gew.-Teile]	33,3	33,3	33,3	33,4	33,1	19,6	33,6
TBOT[Gew.-Teile]	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,09	0,07
△ Komponente A)	98,5	98,5	98,5	98,8	98,0	98,5	99,5
③ [Gew.-%]							
AO1[Gew.-%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	—
AO2[Gew.-%]	0,5	0,5	0,5	—	—	0,5	—
AO3[Gew.-%]	—	—	—	0,5	0,5	—	—
B1[Gew.-%]	0,5	—	—	—	—	—	—
B2[Gew.-%]	—	0,5	—	—	—	—	—
B3[Gew.-%]	—	—	0,5	0,2	1,0	—	—
B4[Gew.-%]	—	—	—	—	—	0,5	0,5
B5[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
S[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—

Key: 1 Example \_\_\_\_  
 2 Composition:  
 DMT (parts by weight)  
 PTHF (parts by weight)  
 BD (parts by weight)  
 TBOT (parts by weight)  
 △ Component (A)  
 3 (wt%)

Table 1 (Continuation)

①	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
② Zusammensetzung:							
DMT[Gew.-Teile]	61,7	61,7	61,4	61,7	61,7	61,7	61,7
PTHF[Gew.-Teile]	31,9	31,9	31,7	31,9	31,9	31,9	31,9
BD[Gew.-Teile]	33,5	33,5	33,3	33,5	33,5	33,5	33,5
TBOT[Gew.-Teile]	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
△ Komponente A)	99,0	99,0	98,5	99,0	99,0	99,0	99,0
③ [Gew.-%]							
AO1[Gew.-%]	—	—	1,0	0,5	—	—	0,3
AO2[Gew.-%]	—	—	—	—	0,5	—	0,5
AO3[Gew.-%]	—	—	—	—	—	0,5	—
B1[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B2[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B3[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B4[Gew.-%]	1,0	—	0,5	—	0,5	—	0,2
B5[Gew.-%]	—	1,0	—	0,5	—	0,5	—
S[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—

Key: 1 Example \_\_\_\_  
 2 Composition:  
 DMT (parts by weight)  
 PTHF (parts by weight)



- BD (parts by weight)  
 TBOT (parts by weight)  
 $\triangleq$  Component (A)  
 3 (wt%)

Table 1 (Continuation)

	① Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
② Zusammensetzung:							
DMT[Gew.-Teile]	61,7	61,4	61,4	61,1	61,1	60,5	60,5
PTHF[Gew.-Teile]	31,9	31,7	31,7	31,6	31,6	31,3	31,3
BD[Gew.-Teile]	33,5	33,3	33,3	33,1	33,1	32,8	32,8
TBOT[Gew.-Teile]	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
$\triangleq$ Komponente A)	99,0	98,5	98,5	98,0	98,0	97,0	97,0
③ [Gew.-%]							
AO1[Gew.-%]	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0
AO2[Gew.-%]	—	—	—	0,5	—	—	1,0
AO3[Gew.-%]	0,5	0,5	0,5	—	0,5	1,0	—
B1[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B2[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B3[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B4[Gew.-%]	—	0,5	—	1,0	—	1,0	1,0
B5[Gew.-%]	0,2	—	0,5	—	1,0	—	—
S[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—

- Key: 1 Example \_\_\_\_  
 2 Composition:  
 DMT (parts by weight)  
 PTHF (parts by weight)  
 BD (parts by weight)  
 TBOT (parts by weight)  
 $\triangleq$  Component (A)  
 3 (wt%)

Table 1 (Continuation)

	① Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7
② Zusammensetzung:							
DMT[Gew.-Teile]	62,3	61,7	43,0	43,0	61,7	61,7	61,7
PTHF[Gew.-Teile]	32,2	31,9	54,6	54,6	31,9	31,9	31,9
BD[Gew.-Teile]	33,8	33,5	19,6	19,6	33,5	33,5	33,5
TBOT[Gew.-Teile]	0,07	0,06	0,09	0,09	0,06	0,06	0,06
$\triangleq$ Komponente A)	100,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0
③ [Gew.-%]							
AO1[Gew.-%]	—	0,3	0,5	0,3	1,0	0,5	0,5
AO2[Gew.-%]	—	0,5	0,5	0,5	—	0,5	—
AO3[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	0,5
B1[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B2[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B3[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B4[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B5[Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
S[Gew.-%]	—	0,2	—	0,2	—	—	—

Key: 1 Comparison Example \_\_\_\_  
 2 Composition:  
     DMT (parts by weight)  
     PTHF (parts by weight)  
     BD (parts by weight)  
     TBOT (parts by weight)  
      $\triangleq$  Component (A)  
 3 (wt%)

Table 2

	① Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
$V_{rel}$	1,99	1,95	1,94	1,98	1,88	2,32	2,01
COOH [meq/kg]	49	22	31	25	15	30	45
② Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,16	1,17	1,17	1,17	1,17	1,12	1,17
③ Shore D Härte	58	58	58	58	58	40	59
MFI [g/10 min]	21	14	21	18	30	21	19
$\sigma_B$ [N/mm <sup>2</sup> ]	31	30	32	32	30	16	33
$\epsilon_B$ [%]	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500
$\sigma_{B100}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	15	16	15	16	16	9	15
$\sigma_{B300}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	21	24	21	23	21	12	22
$\sigma_s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	15	—	15	8	16	8	16
$\epsilon_s$ [%]	26	—	25	13	25	47	25
④ E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	193	195	202	230	230	—	189

Key: 1 Example \_\_\_\_  
 2 Density (g/m<sup>3</sup>)  
 3 Shore D hardness  
 4 E modulus (N/mm<sup>2</sup>)

Table 2 (Continuation)

	① Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
$V_{rel}$	2,03	2,15	1,95	2,08	2,08	2,04	2,02
COOH [meq/kg]	26	25	9	19	40	21	44
② Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,18	1,17	1,19	1,18	1,16	1,17	1,16
③ Shore D Härte	59	59	58	58	58	58	58
MFI [g/10 min]	19	47	19	16	14	19	16
$\sigma_B$ [N/mm <sup>2</sup> ]	34	30	31	32	33	31	34
$\epsilon_B$ [%]	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500
$\sigma_{B100}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	16	15	14	15	16	14	16
$\sigma_{B300}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	23	21	21	21	22	21	22
$\sigma_s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	16	16	14	15	16	15	16
$\epsilon_s$ [%]	26	24	26	25	26	24	27
④ E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	180	248	159	217	200	211	180

Key: 1 Example \_\_\_\_  
 2 Density (g/m<sup>3</sup>)  
 3 Shore D hardness  
 4 E modulus (N/mm<sup>2</sup>)

Table 2 (Continuation)

	① Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
$V_{rel}$	2,12	2,00	2,07	2,05	2,00	2,01	2,01
COOH [meq/kg]	24	19	26	30	15	18	23
② Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17
③ Shore D Härte	59	59	59	58	58	59	58
MF1 [g/10 min]	18	23	15	12	18	17	12
$\sigma_B$ [N/mm <sup>2</sup> ]	32	32	31	33	31	30	31
$\epsilon_B$ [%]	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500
$\sigma_{B100}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	15	15	15	14	15	15	15
$\sigma_{B300}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	21	22	21	21	21	21	22
$\sigma_s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	15	16	15	14	15	15	15
$\epsilon_s$ [%]	26	26	25	24	26	25	26
④ E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	203	203	207	189	212	197	195

Key: 1 Example \_\_\_\_  
 2 Density (g/m<sup>3</sup>)  
 3 Shore D hardness  
 4 E modulus (N/mm<sup>2</sup>)

Table 2 (Continuation)

	① Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7
$V_{rel}$	1,94	1,97	2,32	2,32	2,00	1,98	2,00
COOH [meq/kg]	41	36	46	33	26	38	38
② Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,19	1,17	1,14	1,11	1,18	1,17	1,17
③ Shore D Härte	59	58	40	40	59	58	58
MF1 [g/10 min]	76	20	29	25	21	21	14
$\sigma_B$ [N/mm <sup>2</sup> ]	25	28	13	12	28	28	28
$\epsilon_B$ [%]	> 500	> 500	> 500	> 500	480	> 500	> 500
$\sigma_{B100}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	15	14	7	7	15	15	15
$\sigma_{B300}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	17	18	—	9	22	21	21
$\sigma_s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	16	18	6	—	15	15	15
$\epsilon_s$ [%]	23	20	26	—	25	22	22
④ E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	250	197	—	—	196	214	205

Key: 1 Comparison Example \_\_\_\_  
 2 Density (g/m<sup>3</sup>)  
 3 Shore D hardness  
 4 E modulus (N/mm<sup>2</sup>)

Table 3

	① Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
$a_k$ [kJ/m <sup>2</sup> ]/[% Bruch]② bei +23°C	0/0	—	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
$a_k$ [kJ/m <sup>2</sup> ]/[% Bruch]② ③ bei -40°C	22/50	—	9/17	0/0	—	0/0	0/0
④ Plastechontest WF <sub>max</sub> [Nm]/W <sub>ges</sub> [Nm] bei +23°C ⑤	12/25	12/20	13/23	16/32	13/24	8/11	—
④ Plastechontest WF <sub>max</sub> [Nm]/W <sub>ges</sub> [Nm] bei -40°C ③	26/52	24/44	23/38	23/40	16/30	17/27	—
Vicat-Temperatur A (9,81 N)[°C]	181	—	182	185	—	113	185
Vicat-Temperatur B (49,05 N)[°C]	80	—	82	79	—	**	86

⑥ \*\* nicht meßbar.

Key: 1 Example \_\_\_\_  
 2 % Failure  
 3 at -40°C  
 4 Plastechon test  
 5 at +23°C  
 6 Not measurable

Table 3 (Continuation)

	① Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
$a_k$ [kJ/m <sup>2</sup> ]/[% Bruch] ② bei +23°C	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
$a_k$ [kJ/m <sup>2</sup> ]/[% Bruch] ② ③ bei -40°C	0/0	20/90	25/70	0/0	—	0/0	0/0
④ Plastechontest WF <sub>max</sub> [Nm]/W <sub>ges</sub> [Nm] bei +23°C ⑤	17/29	10/21	—	11/22	—	11/24	14/26
④ Plastechontest WF <sub>max</sub> [Nm]/W <sub>ges</sub> [Nm] bei -40°C ③	29/61	20/36	—	19/35	—	21/38	22/48
Vicat-Temperatur A (9,81 N)[°C]	185	187	185	187	187	—	—
Vicat-Temperatur B (49,05 N)[°C]	84	98	87	86	82	—	—

Key: 1 Example \_\_\_\_  
 2 % Failure  
 3 at -40°C  
 4 Plastechon test  
 5 at +23°C

Table 3 (Continuation)

	① Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
$a_k [k]/m^2$ [% Bruch] ②	0/0	0/0	0/0	—	0/0	0/0	0/0
bei +23°C							
$a_k [k]/m^2$ [% Bruch] ②	—	—	0/0	—	0/0	—	—
③ bei -40°C							
④ Plastechontest	10/21	12/23	11/25	—	11/24	—	—
$WF_{max} [Nm]/W_{ges}$							
[Nm] bei +23°C ⑤							
④ Plastechontest	20/37	22/41	20/37	—	20/38	—	—
$WF_{max} [Nm]/W_{ges}$							
[Nm] bei -40°C ③							
Vicat-Temperatur A	—	—	186	185	186	—	—
(9,81 N) [°C]							
Vicat-Temperatur B	—	—	83	75	85	—	—
(49,05 N) [°C]							

Key: 1 Example \_\_\_\_  
 2 % Failure  
 3 at -40°C  
 4 Plastechon test  
 5 at +23°C

Table 3 (Continuation)

	① Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7
$a_k [k]/m^2$ [% Bruch] ②	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
bei +23°C							
$a_k [k]/m^2$ [% Bruch] ②	6/100	70/100	0/0	0/0	53/20	—	—
③ bei -40°C							
④ Plastechontest	13/24	17/34	—	—	—	—	—
$WF_{max} [Nm]/W_{ges}$							
[Nm] bei +23°C ⑤							
④ Plastechontest	24/39	26/50	—	—	—	—	—
$WF_{max} [Nm]/W_{ges}$							
[Nm] bei -40°C ③							
Vicat-Temperatur A	185	186	113	112	186	—	—
(9,81 N) [°C]							
Vicat-Temperatur B	83	87	**	**	87	—	—
(49,05 N) [°C]							

⑥ \*\* nicht meßbar.

Key: 1 Comparison Example \_\_\_\_  
 2 % Failure  
 3 at -40°C  
 4 Plastechon test  
 5 at +23°C  
 6 Not measurable

Table 4

	① Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
② Viskositätsabbau nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	21	20	17	—	15	11	18
③ COOH nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	69	55	41	—	35	31	67
④ Shore D Härte nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	57	58	60	—	59	38	57
⑤ $\sigma_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm <sup>2</sup> ]	26	25	28	—	25	13	27
⑥ $\epsilon_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	500	400	500	—	400	500	477

- Key: 1 Example \_\_\_\_
- 2 Viscosity degradation after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 3 COOH after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 4 Shore D hardness after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 5  $\sigma_B$  after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 6  $\epsilon_B$  after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)

Table 4 (Continuation)

	① Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
② Viskositätsabbau nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	18	20	11	21	20	19	18
③ COOH nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	52	70	26	57	79	55	74
④ Shore D Härte nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	59	59	58	59	59	58	59
⑤ $\sigma_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm <sup>2</sup> ]	29	26	30	26	28	27	29
⑥ $\epsilon_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	430	411	500	465	465	467	490

- Key: 1 Example \_\_\_\_
- 2 Viscosity degradation after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 3 COOH after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 4 Shore D hardness after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 5  $\sigma_B$  after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 6  $\epsilon_B$  after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)

Table 4 (Continuation)

	① Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
② Viskositätsabbau nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	23	18	20	18	17	14	15
③ COOH nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	46	43	57	41	45	38	43
④ Shore D Härte nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	58	60	58	61	58	59	58
⑤ $\sigma_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm <sup>2</sup> ]	25	24	25	28	27	28	27
⑥ $\epsilon_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	417	403	462	500	430	500	500

- Key: 1 Example \_\_\_\_
- 2 Viscosity degradation after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 3 COOH after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 4 Shore D hardness after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 5  $\sigma_B$  after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 6  $\epsilon_B$  after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)



Table 4 (Continuation)

	① Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7
② Viskositätsabbau nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	27	21	—	—	24	24	22
③ COOH nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	80 (pH 4)	75	—	—	70	69	70
④ Shore D Härte nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	59	60	—	—	59	60	59
⑤ $\sigma_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm <sup>2</sup> ]	18	21	—	—	23	23	22
⑥ $\epsilon_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	25	400	—	—	380	445	378

- Key: 1 Comparison Example \_\_\_\_
- 2 Viscosity degradation after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 3 COOH after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 4 Shore D hardness after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 5  $\sigma_B$  after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 6  $\epsilon_B$  after 14 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)

Table 5

①		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
②	Viskositätsabbau nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	22	21	22	—	20	17	26
③	COOH nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	77	69	51	—	45	44	79
④	Shore D Härte nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	58	58	60	—	59	38	57
⑤	$\sigma_B$ nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm <sup>2</sup> ]	18	24	25	—	21	12	20
⑥	$\epsilon_B$ nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	30	380	440	—	300	500	100

- Key:
- 1 Example \_\_\_\_
  - 2 Viscosity degradation after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
  - 3 COOH after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
  - 4 Shore D hardness after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
  - 5  $\sigma_B$  after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
  - 6  $\epsilon_B$  after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)

Table 5 (Continuation)

	① Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
② Viskositätsabbau nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	25	23	11	27	26	25	25
③ COOH nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	70	74	29	72	86	63	88
④ Shore D Härte nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	59	59	59	59	58	58	58
⑤ $\sigma_B$ nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm <sup>2</sup> ]	25	24	30	23	25	24	26
⑥ $\epsilon_B$ nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	280	280	500	323	430	410	450

- Key: 1 Example \_\_\_\_
- 2 Viscosity degradation after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 3 COOH after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 4 Shore D hardness after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 5  $\sigma_B$  after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 6  $\epsilon_B$  after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)

Table 5 (Continuation)

	① Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
② Viskositätsabbau nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	28	25	26	20	21	20	21
③ COOH nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	80	52	70	64	56	49	51
④ Shore D Härte nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	58	59	58	60	58	58	58
⑤ $\sigma_B$ nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm <sup>2</sup> ]	23	21	22	26	24	26	25
⑥ $\epsilon_B$ nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	320	180	382	500	422	487	485

- Key: 1 Example \_\_\_\_
- 2 Viscosity degradation after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 3 COOH after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 4 Shore D hardness after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 5  $\sigma_B$  after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 6  $\epsilon_B$  after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)

Table 5 (Continuation)

	① Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7
② Viskositätsabbau nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	33	27	—	—	30	30	28
③ COOH nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	85 (pH 4)	82	—	—	83	82	88
④ Shore D Härte nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	59	60	—	—	59	59	59
⑤ $\sigma_B$ nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm <sup>2</sup> ]	13	17	—	—	19	18	16
⑥ $\epsilon_B$ nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	7	30	—	—	31	34	18

- Key: 1 Comparison Example \_\_\_\_
- 2 Viscosity degradation after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 3 COOH after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 4 Shore D hardness after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 5  $\sigma_B$  after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)
- 6  $\epsilon_B$  after 18 days storage in completely demineralized water at 95°C (%)

Table 6

	① Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
② Viskositätsabbau nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	19	19	12	—	10	17	100 nach 1 Tag
③ COOH nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [meq/kg]	47	42	33	—	13	30	*
④ Shore D Härte nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C	60	60	61	—	61	38	*
⑤ $\sigma_B$ nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [N/mm <sup>2</sup> ]	22	25	26	—	26	11	*
⑥ $\epsilon_B$ nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	256	390	431	—	13	350	*

⑦ \* nach 1 Tag zerstört.

Key: 1 Example \_\_\_\_  
 2 Viscosity degradation after 7 days storage in heat at 150°C (%)  
 3 COOH after 7 days storage in heat at 150°C (meq/kg)  
 4 Shore D hardness after 7 days storage in heat at 150°C  
 5  $\sigma_B$  after 7 days storage in heat at 150°C (N/mm<sup>2</sup>)  
 6  $\epsilon_B$  after 7 days storage in heat at 150°C (%)  
 7 \* destroyed after 1 day  
 8 100 after 1 day

Table 6 (Continuation)

	① Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
② Viskositätsabbau nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	100 ⑧ nach 1 Tag	100 nach 1 Tag	19	27	17	8	19
③ COOH nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [meq/kg]	*	*	54	53	—	31	—
④ Shore D Härte nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C	*	*	61	60	61	61	61
⑤ $\sigma_B$ nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [N/mm <sup>2</sup> ]	*	*	6	15	31	29	28
⑥ $\epsilon_B$ nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	*	*	3	100	500	480	436

⑦ \* nach 1 Tag zerstört.

Key: 1 Example \_\_\_\_

- 2 Viscosity degradation after 7 days storage in heat at 150°C (%)
- 3 COOH after 7 days storage in heat at 150°C (meq/kg)
- 4 Shore D hardness after 7 days storage in heat at 150°C
- 5  $\sigma_B$  after 7 days storage in heat at 150°C (N/mm<sup>2</sup>)
- 6  $\epsilon_B$  after 7 days storage in heat at 150°C (%)
- 7 \* destroyed after 1 day
- 8 100 after 1 day

Table 6 (Continuation)

	① Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
② Viskositätsabbau nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	13	8	11	15	10	16	14
③ COOH nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [meq/kg]	40	5	30	41	24	33	39
④ Shore D Härte nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C	60	61	61	61	61	60	60
⑤ $\sigma_B$ nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [N/mm <sup>2</sup> ]	27	28	28	27	26	25	26
⑥ $\epsilon_B$ nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	440	463	474	500	384	353	425

- Key: 1 Example \_\_\_\_
- 2 Viscosity degradation after 7 days storage in heat at 150°C (%)
  - 3 COOH after 7 days storage in heat at 150°C (meq/kg)
  - 4 Shore D hardness after 7 days storage in heat at 150°C
  - 5  $\sigma_B$  after 7 days storage in heat at 150°C (N/mm<sup>2</sup>)
  - 6  $\epsilon_B$  after 7 days storage in heat at 150°C (%)

Table 6 (Continuation)

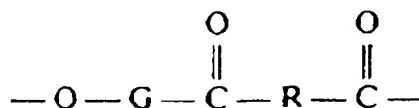
	① Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7
② Viskositätsabbau nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	100 ⑧ nach 1 Tag	15	—	—	100	16	17
③ COOH nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [meq/kg]	*	50	—	—	⑨ zerstört	61	58
④ Shore D Härte nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C	*	59	—	—	zerstört	60	59
⑤ $\sigma_B$ nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [N/mm <sup>2</sup> ]	*	24	—	—	zerstört	24	23
⑥ $\epsilon_B$ nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	*	50	—	—	zerstört	370	4350
⑦ * nach 1 Tag zerstört.							

- Key: 1 Comparison Example \_\_\_\_
- 2 Viscosity degradation after 7 days storage in heat at 150°C (%)
- 3 COOH after 7 days storage in heat at 150°C (meq/kg)
- 4 Shore D hardness after 7 days storage in heat at 150°C
- 5  $\sigma_B$  after 7 days storage in heat at 150°C (N/mm<sup>2</sup>)
- 6  $\epsilon_B$  after 7 days storage in heat at 150°C (%)
- 7 \* destroyed after 1 day
- 8 100 after 1 day
- 9 Destroyed

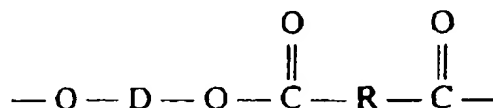
### Claims

- Thermoplastic molding compounds containing as important components
  - 0.1 to 99.9 wt% of a thermoplastic polyester elastomer,
  - 0.1 to 10 wt% of an oxazoline compound and
  - 0 to 50% fiber or particulate fillers or their mixtures.
- Thermoplastic molding compounds as in Claim 1, characterized by the fact that component (A) is formed from the units





and



where

G is a divalent residue that remains after the removal of the terminal hydroxyl groups from a poly(alkylene oxide) glycol,

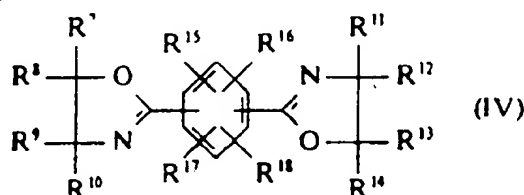
D is a divalent residue that remains after the removal of the terminal hydroxyl groups from a divalent diol, and

R is a divalent residue that remains after the removal of the carboxyl groups from a dicarboxylic acid.

3. Thermoplastic molding compounds as in Claims 1 to 2, which are characterized by the fact that component (A) contains 0.05 to 5 wt% antioxidant, with respect to the amount of component (A).

4. Thermoplastic molding compounds as in Claims 1 to 3, which are characterized by the fact that 2-oxazolines are used as component (B).

5. Thermoplastic molding compounds as in Claims 1 to 3, which are characterized by the fact that bisoxazolines of general formula IV



in which the substituents  $R^7$  through  $R^{18}$  have the following meaning:

hydrogen atoms, alkyl, [alkenyl],\* aryl, hydroxylalkyl, hydroxyaryl, alkoxyalkyl, alkoxyaryl, alkyl ester, aryl ester, acyloxyalkyl, acyloxyaryl, halogenalkyl, halogenaryl, nitroalkyl, nitroaryl, benzamidoalkyl, benzamidoaryl, hydroxyaminocarbonyl, perhaloalkyl, perhaloaryl, halogen, amino, vinyl or mercapto groups, where the alkyl residues each have 1 to 2 C atoms, the alkenyl residues 2 to 22 C atoms and the aryl residues 6 to 14 C atoms,

\* [Translator's note: "alkenyl" appeared in the first enumeration of the meanings of  $R^7$ - $R^{18}$  (on page 5 of original document).]

are used as component (B).

6. A method for producing thermoplastic molding compounds as in Claims 1 to 5, which is characterized by the fact that the monomers that form component (A) are reacted with component (B), optionally with an antioxidant, and optionally with component (C) while being thoroughly mixed at temperatures from 200 to 270°C.

7. The use of the molding compounds as in Claims 1 to 5 to produce fibers, films and molded articles.

8. Fibers, films and molded articles obtainable from the thermoplastic molding compounds as in Claims 1 to 5 as important component.

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 41 29 980 A 1**

21 Aktenzeichen: P 41 29 980.9  
22 Anmeldetag: 10. 9. 91  
43 Offenlegungstag: 11. 3. 93

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 L 67/02**  
C 08 K 5/353  
D 01 F 6/92  
// C 08 J 5/00.5/18,  
H 01 B 3/30

DE 41 29 980 A 1

71 Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:  
Plitzko, Klaus-Dieter, Dr., 6703 Limburgerhof, DE;  
McKee, Graham Edmund, Dr., 6940 Weinheim, DE

PTO 2003-2346  
S.T.I.C. Translations Branch

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Thermoplastische Formmassen auf der Basis von thermoplastischen Polyester-Elastomeren und Oxazolinen

57 Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

A) 0,1 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polyester-Elastomeren,

B) 0,1 bis 10 Gew.-% einer Oxazolin-Verbindung  
und

C) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe  
oder deren Mischungen.

DE 41 29 980 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

- 5 A) 0,1 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polyester-Elastomeren.  
 B) 0,1 bis 10 Gew.-% einer Oxazolin-Verbindung und  
 C) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser thermoplastischen Formmassen, deren  
 10 Verwendung zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper aus den thermoplastischen Formmassen.

Thermoplastische Formmassen auf der Basis von thermoplastischen Polyester-Elastomeren finden aufgrund ihres Eigenschaftsprofils in den verschiedensten Bereichen Verwendung, beispielsweise im Automobilbau und in der Elektrotechnik.

15 Bei der Verarbeitung von thermoplastischen Polyester-Elastomeren bei höheren Temperaturen leidet jedoch das Eigenschaftsniveau, da diese Materialien dann einem thermooxidativen und auch hydrolytischen Abbau unterliegen.

In der US-A 38 35 098 wurde daher der Zusatz von Polycarbodiimiden als Stabilisatoren zu thermoplastischen Polyester-Elastomeren beschrieben. Die aus diesen Materialien hergestellten Formkörper ergaben jedoch nicht  
 20 das gewünschte mechanische Eigenschaftsprofil bei gleichzeitigem guten Langzeitverhalten in der Wärme oder unter Wassereinfluß.

Die gleichen Nachteile weisen die in der JP-A 57-036-123 beschriebenen Polyesterharze auf, die aus Polyalkylen-  
 25 tephthalaten, Polyesterethern und Cycloiminoethern bestehen.

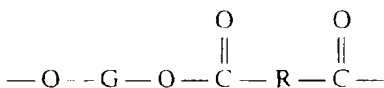
Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 99,9, insbesondere 30 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polyester-Elastomeren.

Unter thermoplastischen Polyester-Elastomeren werden dabei segmentierte Copolyetherester verstanden, die langkettige Segmente, die sich in der Regel von Poly(alkylenoxid)glykolen und kurzkettigen Segmenten, die sich von niedermolekularen Diolen und Carbonsäuren ableiten, enthalten.

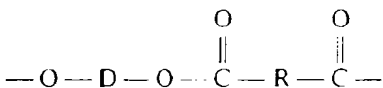
Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Nur beispielsweise sei hier auf die  
 30 US-Patente 36 51 014, 37 84 520, 41 85 003 und 41 36 090, sowie auf einige Veröffentlichungen von G. K. Hoeschele (Chimia 28, (9), 544 (1974); Angew. Makromolek. Chemie 58/59, 299–319 (1977) und Pol. Eng. Sci. 848, (1974)) verwiesen.

Auch im Handel sind Produkte unter der Bezeichnung HYTREL® (Du Pont), PELPRENE® (Toyobo Co. Ltd.) und ARNITEL® (Akzo), um nur einige zu nennen, erhältlich.

35 Ganz allgemein setzen sich die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyester-Elastomeren (Copolyetherester) aus langkettigen Segmenten der allgemeinen Formel



und kurzkettigen Segmenten der allgemeinen Formel



50 zusammen, wobei

G einen zweiwertigen Rest, der nach der Entfernung der terminalen Hydroxylgruppen aus einem Poly(alkylen-  
 55 oxid)glykol mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittelwert) von vorzugsweise 200 bis 6000, insbesondere 600 bis 4000 entsteht,

D einen zweiwertigen Rest, der nach Entfernung der terminalen Hydroxylgruppen aus einem niedermolekularen Diol mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von vorzugsweise weniger als 250 entsteht, und

R einen zweiwertigen Rest, der nach Entfernung der Carboxylgruppen aus einer Dicarbonsäure mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von vorzugsweise weniger als 300 entsteht,

60 darstellen.

Es versteht sich, daß auch Mischungen von mehreren Poly(alkylenoxid)glykolen, mehreren Diolen oder mehreren Dicarbonsäuren eingesetzt werden können.

Die Poly(alkylenoxid)glykole HO—G—OH haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von weniger als 55°C und ein Kohlenstoff/Sauerstoff-Molverhältnis von vorzugsweise 2 bis 10, insbesondere 2 bis 6.

65 Beispiele für Poly(alkylenoxid)glykole sind Poly(ethylenoxid)glykol, Poly(1,2-propylenoxid)glykol, Poly(1,3-propylenoxid)glykol, Poly(1,2-butylenoxid)glykol, Poly(1,3-butylenoxid)glykol, Poly(1,4-butylenoxid)glykol, Poly(pentamethylen-oxid)glykol, Poly(hexamethylenoxid)glykol, Poly(heptamethylenoxid)glykol, Poly(octamethylenoxid)glykol, Poly(nonamethylenoxid)glykol, sowie statistische oder Blockcopolymere aus ver-

schiedenen der vorstehend genannten Glykole.

Bevorzugt werden Poly(ethylenoxid)glykol, Poly(1,2-propylenoxid)glykol, Poly(1,3-propylenoxid)glykol, Poly(1,2-butylenoxid)glykol und Poly(1,4-butylenoxid)glykol, sowie deren Mischungen. Der Gewichtsanteil der langkettigen Segmente, die sich von den vorstehenden Poly(alkylenoxid)glykolen und Dicarbonsäuren ableiten, liegt im allgemeinen Bereich von 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 7 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A).

Als Diöle  $\text{HO}-\text{D}-\text{OH}$  kommen ganz allgemein niedermolekulare Diöle mit Molekulargewichten von vorzugsweise weniger als 250 in Betracht. Diese können lineare oder verzweigte, cycloaliphatische oder aromatische Grundstrukturen aufweisen.

Diöle mit 2 bis 15 C-Atomen werden bevorzugt. Beispielsweise seien hier nur 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,2-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,6-Hexandiol sowie dessen Isomere, Decamethyldiol, die isomeren Dihydroxycyclohexane, Resorcin, Hydrochinon und die verschiedenen Dihydroxynaphthaline genannt. Von diesen werden besonders aliphatische Diöle mit 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen bevorzugt (1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol).

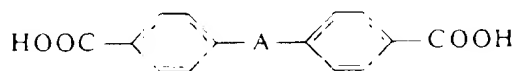
Auch ungesättigte Diöle haben sich in einigen Fällen als geeignet herausgestellt, z. B. But-2-en-1,4-diol, insbesondere in Mischung mit den vorstehend genannten gesättigten Diölen. Beispiele für Copolyetherester aus derartigen Mischungen sind der EP-A 49 823 zu entnehmen.

Schließlich sind als Diöle auch noch Diphenole wie 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Di(4-hydroxyphenyl)methan und 2,2'-Di-(4-hydroxyphenyl)propan (häufig auch als Bisphenol A bezeichnet) zu nennen.

Selbstverständlich können anstelle der Diöle auch deren esterbildende Derivate eingesetzt werden; in diesen Fällen kann das Molekulargewicht natürlich je nach Art des Derivats auch mehr als 250 betragen, da der bevorzugte Molekulargewichtsbereich ( $\text{MG} < 250$ ) sich auf die Diöle selbst bezieht.

Die Dicarbonsäuren  $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$  haben vorzugsweise Molekulargewichte von weniger als 300 und können aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch sein. Die Dicarbonsäuren können auch Substituenten aufweisen, die im Verlauf der Polymerisationsreaktion nicht stören.

Als Beispiele für aromatische Dicarbonsäuren seien Terephthalsäure, Isophthalsäure, substituierte Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel



wobei A eine chemische Bindung, eine Alkylengruppe mit 1 bis 3 C-Atomen,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{S}-$  oder  $-\text{SO}_2-$  ist, 1,5-, 2,6- und 2,7-Naphthalindicarbonsäure und deren  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -alkylsubstituierten Derivate genannt. Von diesen werden Terephthalsäure, Isophthalsäure, deren Mischungen oder Mischungen aus Tere- oder Isophthalsäure mit anderen Dicarbonsäuren bevorzugt.

Aliphatische Dicarbonsäuren, die eingesetzt werden können, sind beispielsweise Oxalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Sebacinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Succinsäure, Azelainsäure, um nur einige zu nennen.

Es versteht sich, daß auch Mischungen verschiedener aliphatischer Dicarbonsäuren eingesetzt werden können. Wie im Fall der Diöle können anstelle der Säuren selbst auch deren esterbildende Derivate eingesetzt werden. Dies hat sich in einigen Fällen auch als besonders vorteilhaft herausgestellt.

Wegen weiterer langkettiger Glykole  $\text{HO}-\text{G}-\text{OH}$ , kurzkettiger Diöle  $\text{HO}-\text{D}-\text{OH}$  und Dicarbonsäuren  $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$  sei auf die US-A 36 51 014 verwiesen.

Wie bereits vorstehend erwähnt, beträgt der Anteil der langkettigen Segmente im allgemeinen 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 50 Gew.-% und der Anteil der kurzkettigen Segmente entsprechend 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 93 Gew.-%. Der Gewichtsanteil der jeweiligen Segmente beeinflusst unter anderem auch die Härte der Produkte.

Die Dicarbonsäuren in den langkettigen und kurzkettigen Segmenten können dabei gleich oder verschieden sein; ebenso können auch bei der Herstellung der langkettigen bzw. kurzkettigen Segmente Mischungen von Diölen und Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

Die vorstehenden Ausführungen zeigen, daß eine Vielzahl verschiedener segmentierter Copolyetherester als Komponente A) eingesetzt werden kann. Von diesen werden Copolyetherester, deren langkettige Einheiten sich von Poly(1,4-alkylenoxid)glykol mit einem Molekulargewicht von 600 bis 2000, Terephthalsäure und 1,4-Butandiol ableiten, bevorzugt.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, einen Teil der Terephthalsäure durch Isophthalsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure oder einen Teil des 1,4-Butandiols durch andere Diöle, z. B. 1,3-Propandiol, 1,5-Pentandiol oder But-2-en-1,4-diol zu ersetzen. Derartige Produkte werden in der US-A 36 51 014 und der EP-A 49 823 beschrieben.

Die hier beschriebenen Copolyetherester können in einfacher Weise durch eine übliche Umesterungsreaktion hergestellt werden, wie in der US-A 36 51 014, US-A 37 84 520 und einem Übersichtsartikel von G. K. Hoeschele (Chimia 28, 544 (1974)) beschrieben. Bei einem bevorzugten Verfahren werden Dicarbonsäuren, beispielsweise der Dimethylester der Terephthalsäure, mit einem langkettigen Diol, beispielsweise Poly(1,4-butylenoxid)glykol mit einem Molekulargewicht von 600 bis 2000 und einem molaren Überschuß eines Diols, beispielsweise 1,4-Butandiol, in Gegenwart eines geeigneten Katalysators auf etwa 150 bis 260°C bei vorzugsweise Umgebungsdruck erhitzt, wobei das durch den Esteraustausch gebildete Methanol abdestilliert. Das Erhitzen wird solange fortgesetzt, bis kein Methanol mehr entsteht. Je nach der Temperatur, dem Katalysator, den Einsatzstoffen, dem Glykolüberschuß und der Ausrüstung kann diese Umsetzung innerhalb weniger Minuten bis zu ein paar

Stunden beendet sein. Nach dieser Verfahrensweise erhält man Vorpolymerisate, sogenannte Prepolymere, mit niedrigem Molekulargewicht, die zu den gewünschten Copolyetherestern mit hohem Molekulargewicht nach der im folgenden beschriebenen Verfahrensweise umgesetzt werden können.

Die langkettigen Glykole kann man beispielsweise mit einem kurzkettigen Ester-Homopolymer oder -Copolymer mit hohem oder niedrigem Molekulargewicht in Gegenwart eines geeigneten Katalysators umsetzen, bis eine statistische Verteilung vorliegt. Das kurzkettige Ester-Homopolymer oder -Copolymer kann hergestellt werden durch eine Umesterung wie vorstehend beschrieben oder aus den freien Säuren und den Diolacetaten. Das kurzkettige Ester-Copolymere kann alternativ auch durch die direkte Veresterung von geeigneten Säuren, Anhydriden oder Saurechloriden, beispielsweise mit Diolen oder durch andere Verfahrensweisen, wie die Umsetzung der Säuren mit cyclischen Ethern oder Carbonaten erhalten werden. Natürlich kann man dieses Verfahren auch in Gegenwart von langkettigen Glykolen durchführen.

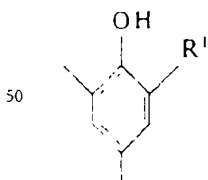
Das entstehende Prepolymere wird dann in einer üblichen Polykondensation durch Abdestillieren des Überschusses an kurzkettigem Diol in ein Polymeres mit hohem Molekulargewicht übergeführt. Ein zusätzlicher Esteraustausch findet während der Polykondensation statt und dient dazu, das Molekulargewicht zu erhöhen und die statistische Verteilung der Anordnung der Copolyetherestereinheiten zu erzielen. Die besten Ergebnisse werden im allgemeinen erzielt, wenn man die Polykondensation bei Drücken von weniger als 1 mm Hg und 220 bis 270°C in weniger als ca. zwei Stunden und in der Gegenwart von Antioxidantien durchführt.

Die am einfachsten zu handhabende Polymerisationsmethode hängt von dem Esteraustausch für die Beendigung der Polymerisationsreaktion ab. Zur Vermeidung von überlangen Verweilzeiten bei hohen Temperaturen mit einem möglichen irreversiblen thermischen Abbau, empfiehlt es sich einen Katalysator für die Umesterungsreaktion zu verwenden. Eine Vielzahl verschiedener Katalysatoren können hier verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch organische Titanate, wie Tetrabutylorthotitanat oder Tetraisopropyltitanat, allein oder in Kombination mit Calcium- oder Magnesiumacetaten. Komplexe Titanate, wie z. B.  $Mg[HTi(OR)_2]_2$ , die sich von Alkali oder Erdalkalialkoxiden und Titanestern ableiten, sind auch sehr wirksam. Anorganische Titanate, wie Lanthan-titanat oder Calciumacetat/Antimontrioxid-Mischungen und Lithium- und Magnesiumalkoxide stehen repräsentativ für andere Katalysatoren, die benutzt werden können.

Umesterungspolymerisationen werden gewöhnlich in der Schmelze ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt, jedoch können inerte Lösungsmittel verwendet werden, um die Entfernung der flüchtigen Bestandteile aus der Masse bei niedrigen Temperaturen zu erleichtern. Diese Verfahrensweise ist besonders wertvoll während der Herstellung von Prepolymeren, beispielsweise durch direkte Veresterung. Gewisse niedrigmolekulare Dirole, beispielsweise Butandiol in Terphenyl, können jedoch leicht während der Polymerisation durch azeotrope Destillation entfernt werden. Andere spezielle Polymerisationstechniken, z. B. Dünnschichtpolymerisationen, können für die Herstellung von speziellen Polymeren dienlich sein. Die Herstellung der Copolyetherester, d. h. jeden Abschnitt der Polymerisation, kann man sowohl kontinuierlich (s. dazu auch DE-A 38 20 362) als auch diskontinuierlich durchführen. Die Polykondensation des Präpolymeren kann auch in der festen Phase durchgeführt werden, indem man das feinteilige feste Präpolymere im Vakuum von freigegebenen niedermolekularen Diolen erhitzt. Diese Methode hat den Vorteil, daß ein Abbau verhindert wird, weil man bei Temperaturen unterhalb des Erweichungspunktes des Prepolymeren arbeiten muß. Der Nachteil dieser Methode ist der relativ große Zeitaufwand, um einen vorgegebenen Polymerisationsgrad zu erreichen.

Die meisten Copolyetheresterzusammensetzungen enthalten 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-% (bezogen auf den Copolyetherester) eines Antioxidationsmittels, vorzugsweise sterisch gehinderte Phenole und Arylamine, wie in der US-A 41 36 090 und US-A 41 85 003 sowie in einem Artikel von G. K. Hoeschele (Angew. Makromolek. Chemie 58/59, 299—319 (1977)) beschrieben.

Antioxidationsmittel auf der Basis von sterisch gehinderten Phenolen weisen im allgemeinen einen oder mehrere Reste der allgemeinen Formel



auf, wobei  $R^1$  eine sekundäre oder ganz bevorzugt eine tertiäre Alkylgruppe bedeutet. Beispiele für gehinderte Phenol-Antioxidationsmittel sind:

Einwertige Phenole, wie 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, butyliertes p-Phenyl-phenol und 2-( $\alpha$ -Methyl-cyclohexyl)-4,6-dimethylphenol;

Bisphenole, wie 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methyl-phenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Butylen-bis-(6-tert.-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.-butyl-2-methylphenol) und 2,2'-Thio-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol);

Trisphenole, wie 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-hydrochinomoyl)-hexahydro-s-triazin, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)-benzol und Tri-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-phosphit.

Von den phenolischen Antioxidantien wird das 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)-benzol (Irganox® 1330 von Ciba Geigy) besonders bevorzugt.

Zu beispielhaften Arylamin-Antioxidantien gehören:

Diarylamine, wie Phenyl-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, 4,4'-Dimethoxydiphenylamin, 4,4'-Bis-( $\alpha,\alpha'$ -Methylbenzyl)-diphenylamin (Vulkanox DDA® von Bayer), 4,4'-Bis-( $\alpha,\alpha'$ -Dimethylbenzyl)-diphenylamin (Naugard 445® von Uniroyal) und Isopropoxydiphenylamin;

p-Phenylendiamin-Derivate, wie N,N'-Bis-1-methylheptyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di- $\beta$ -naphthyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin und N-sek.-Butyl-N'-phenyl-p-phenylen-diamin;

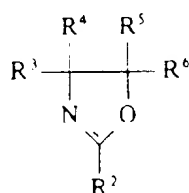
Ketonaldehydamin-Kondensate, wie polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin, 6-Ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylchinolin, Diphenylamin-Aceton-Kondensationsprodukte, N-Phenyl- $\beta$ -naphthyl-amin-Aceton-Kondensationsprodukte, Butyraldehyd-Anilin-Kondensationsprodukte und Aldol- $\alpha$ -naphthylamin.

Von den Arylamin-Antioxidantien werden das 4,4'-Bis-( $\alpha,\alpha'$ -Methylbenzyl)diphenylamin (Vulkanox DDA® von Bayer) und das 4,4'-Bis-( $\alpha,\alpha'$ -Dimethylbenzyl)diphenylamin (Naugard 445® von Uniroyal) besonders bevorzugt.

Die besonders bevorzugten Copolyetherester-Zusammensetzungen erhalten 0,2 bis 3 Gew.-% an Antioxidans, vorzugsweise 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)-benzol (Irganox® 1330 von Ciba Geigy) und/oder 4,4'-Bis-( $\alpha,\alpha'$ -Methylbenzyl)diphenylamin (Vulkanox DDA® von Bayer) oder 4,4'-Bis-( $\alpha,\alpha'$ -Dimethylbenzyl)-diphenylamin (Naugard 445® von Uniroyal).

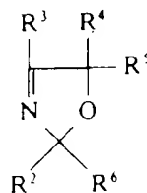
Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% einer Oxazolin-Verbindung.

Der Begriff Oxazolin-Verbindung umfaßt die drei tautomeren Formen der Monooxazoline



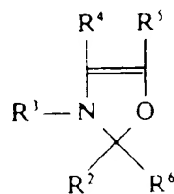
(I)

2-Oxazoline



(II)

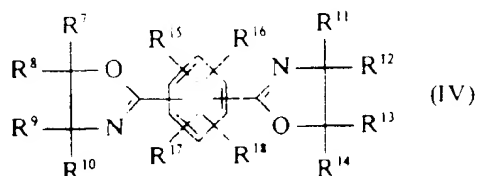
3-Oxazoline



(III)

4-Oxazoline

sowie Bisoxazoline der allgemeinen Formel IV



(IV)

in denen die Substituenten R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> folgende Bedeutung haben können:

Wasserstoffatome, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Hydroxyaryl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxyaryl-, Alkylester-, Arylester-, Acyloxyalkyl-, Acyloxyaryl-, Halogenalkyl-, Halogenaryl-, Nitroalkyl-, Nitroaryl-, Benzamidoalkyl-, Benzamidoaryl-, Hydroxyaminocarbonyl-, Perhaloalkyl-, Perhaloaryl-, Halogen-, Amino-, Vinyl- oder Mercapto-gruppen, wobei die Alkylreste jeweils 1 bis 22 C-Atome aufweisen, die Alkenylreste 2 bis 22 C-Atome und die Arylreste 6 bis 14 C-Atome.

Mischungen verschiedener Oxazoline können auch als Komponente B) eingesetzt werden. Bei den Monooxazolen sind 2-Oxazoline bevorzugt, insbesondere solche, in denen

R<sup>2</sup> für Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxyalkyl-;

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> für Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl-; und

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> für Wasserstoffatome, Alkyl- und Hydroxyalkylgruppen

stehen, wobei die Alkylreste bevorzugt 1 bis 18 C-Atome aufweisen und die Alkenylreste 2 bis 18 C-Atome.

Von den Bisoxazolen der allgemeinen Formel IV sind insbesondere diejenigen zu nennen, die symmetrisch aufgebaut sind (d. h. R<sup>7</sup> = R<sup>11</sup>, R<sup>8</sup> = R<sup>12</sup>, R<sup>9</sup> = R<sup>13</sup> und R<sup>10</sup> = R<sup>14</sup>) und in meta- oder para-Stellung zum aromatischen Ring stehen. Insbesondere sind 2,2'-p-Phenylen-bis(4,4'-dimethyl-2-oxazolin), 2,2'-p-Phenylen-bis(4-phenyl-2-oxazolin), 2,2'-m-Phenylen-bis(2-oxazolin), 2,2'-m-Phenylen-bis(4-methyl-2-oxazolin), 2,2'-m-Phenylen-bis(4,4'-dimethyl-2-oxazolin) und 2,2'-m-Phenylen-bis(4-phenyl-2-oxazolin) zu nennen, sowie die besonders bevorzugten 2,2'-p-Phenylen-bis(2-oxazolin) und 2,2'-m-Phenylen-bis(2-oxazolin).

Diese Oxazolin-Verbindungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in dem Artikel von J. A. Frump in Chem. Rev. 71, S. 483-505 (1971) beschrieben.

Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zerset-

zung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, faser- und pulverförmige Füll- und Verstärkungsmittel, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten, deren Anteil in der Regel nicht mehr als 50 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Copolyetherester beträgt.

Die Stabilisatoren können den Copolyetherestern in jedem Stadium der Herstellung zugesetzt werden. Sie werden jedoch vorzugsweise möglichst früh zugegeben, um ihre spezielle Wirkung zu entfalten. Unter die Stabilisatoren können auch die bereits erwähnten Antioxidantien der Klasse der sterisch gehinderten Phenole und der Arylamine fallen. Der Anteil der Stabilisatoren beträgt im allgemeinen nicht mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-%.

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf den Copolyetherester, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Benzo-triazole, Benzophenone, Resorcine und Salicylate, sterisch gehinderte Amine und z. B. organische Nickelverbindungen genannt.

Gleit- und Entformungsmittel werden in der Regel in Mengen von max. 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, zugesetzt. Beispiele hierfür sind Stearinsäure, Stearinalkohol und Stearinsäureamide.

Weiterhin können organische Farbstoffe wie Nigrosin, Pigmente wie Titandioxid, Phthalocyanine, Ultramarinblau und Ruß als Farbstoffe zugesetzt werden, sowie faser- und pulverförmige Füllstoffe und Verstärkungsmittel. Beispiele für letztere sind Kohlenstofffasern, Glasfasern, amorphe Kieselsäure, Calciumsilicat, Aluminiumsilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer und Feldspat. Bevorzugt für den Einsatz bei nichtverfärbenden Zusammensetzungen werden weiße oder hellgefärbte Füllstoffe. Der Anteil derartiger Füll- und Farbstoffe beträgt im allgemeinen bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen.

Als Keimbildungsmittel können z. B. Talkum, Calciumfluorid, Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid und feinteiliges Polytetrafluoroethylen eingesetzt werden.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzosulfonamid und o- und p-Tolyethylsulfonamid genannt.

Als weitere Zusatzstoffe können alle für Polyester bekannten Flammenschutzmittel zugegeben werden, insbesondere solche auf Basis von Phosphorverbindungen bzw. roter Phosphor selbst.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen ist an sich nicht kritisch.

So kann ggf. das vorhandene Antioxidans zu jedem Zeitpunkt während der Herstellung des Copolyetheresters oder nach dessen Herstellung hinzugefügt werden. Vorzugsweise soll während der Polykondensationsschritte der Reaktion ein Antioxidans in einer Menge von mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die geschätzte Gewichts- ausbeute an Copolyetherester-Produkt, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 3 Gew.-%, vorliegen. Vorzugsweise liegt ein zweckentsprechendes Antioxidans auch an jeglichem Punkt des Prozesses vor, an welchem das Poly(alkylenoxid)glykol erhöhten Temperaturen, z. B. von über etwa 100°C, ausgesetzt ist. Das Antioxidans kann, von seinem Schmelzpunkt abhängig, als Feststoff, als flüssige Schmelze oder als Lösung oder Dispersion einem oder mehreren der Reaktionsteilnehmer zugesetzt werden. Beim diskontinuierlichen Arbeiten ist es bequem als Feststoff oder als Lösung oder Dispersion in dem Diol oder dem Poly(alkylenoxid)glykol zum Zeitpunkt der Reaktorbeschickung zusetzbar. Beim kontinuierlichen Arbeiten ist sein Zusatz als Lösung oder Dispersion in dem in das Verfahren eintretenden Diol und/oder Glykol besonders bequem. Naturgemäß kann man das Antioxidans aber auch in späteren Stufen des Verfahrens und selbst nach beendeter Herstellung des Copolyetheresters zusetzen. Ein Zusatz der gesamten Menge an Antioxidans, die in dem End-Copolyetherester gewünscht wird, während dessen Herstellung, ist besonders bequem, aber man kann auch zusätzliche Anteile an Antioxidans zu dem End-Copolyetherester durch Schmelzmischen zusetzen.

Während der Herstellung des Copolyetheresters verhindert das Antioxidans den oxidativen Abbau der Reaktionsteilnehmer (z. B. durch eindringende Luft) und des in seiner Bildung befindlichen Polymeren. Die bevorzugten Antioxidantien ergeben keine Störung der Umesterung oder Wechselwirkung mit Umesterungskatalysatoren. Man erhält durch die Verminderung bzw. Verhinderung des oxidativen Abbaus ein gleichmäßigeres Produkt höherer Güte, was zum einen in einer verbesserten inhärenten Viskosität und zum anderen in einer verbesserten Farbe zum Ausdruck kommt.

Wie das Antioxidans können auch die Komponenten B) und ggf. C) zu jedem Zeitpunkt während der Herstellung des Copolyetheresters zugesetzt werden oder zu dem Zeitpunkt, zu dem das geschmolzene Copolymer aus der Endstufe der Polykondensation entnommen wird oder später in einer gesonderten Stufe, in welcher der Copolyetherester wieder geschmolzen wird.

Man kann auch einen Teil der Oxazolin-Verbindung sofort zusetzen, darauf die Bestellung des Copolyetheresters durchführen und den Rest später in einer gesonderten Schmelzmischung hinzufügen.

Die zum Erweichen oder Schmelzen des Copolyetheresters benötigte Temperatur hängt von dem jeweiligen Copolyetherester ab, liegt aber im allgemeinen im Bereich von 140 bis 280°C.

In jedem Fall hat es sich als günstig erwiesen, wenn während der Umsetzung die Reaktionsmischungen gerührt werden. Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen kann in den hierfür üblichen Reaktoren stattfinden, z. B. in beheizten Kautschukmahlwerken, Innenmischern oder Extrudern mit Einzel- oder Doppelschnecke.

Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, daß man die, die Komponente A) bildenden Monomeren, ggf. das Antioxidationsmittel, die Komponente B) und ggf. C) bei Temperaturen von 200 bis 270°C unter inniger Vermischung umsetzt. In der Regel arbeitet man bei Drücken von 1 bis 1013 mbar und polymerisiert 0,5 bis 5 Stunden.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch ein insgesamt ausgewogenes Eigenschaftsspektrum aus, insbesondere durch gute Wärme- und Hydrolysestabilität.



## Beispiele

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

## Komponente A

5

Ein Copolyetherester, hergestellt aus Dimethylterephthalat (DMT), Poly(tetramethylenoxid)glykol mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittelwert) von 1000 (PTHF), 1,4-Butandiol (BD) und Tetrabutylorthotitanat.

10

## Antioxidationsmittel AO

AO1 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)-benzol (Irganox® 1330 von Ciba Geigy)

AO2 4,4'-Bis-( $\alpha,\alpha'$ -Methylbenzyl)-diphenylamin (Vulkanox® DDA von Bayer)

AO3 4,4'-Bis-( $\alpha,\alpha'$ -Dimethylbenzyl)-diphenylamin (Naugard® 445 von Uniroyal)

15

## Komponenten B

B1 4-Ethyl-2-(8-heptadecenyl-4-hydroxymethyl-2-oxazolin) (Alkaterge®-E von Angus Chemical Company, Northbrook)

20

B2 2-(Heptadecenyl)-4-4-hydroxymethyl-2-oxazolin (Alkaterge®-T von Angus Chemical Company, Northbrook)

B3 2,2'-[(2-heptadecyl-4(5H)-oxazolylidene)bis(methylenoxy-2,1-ethandiyloxy)]bis-ethanol (Alkaterge®-T-IV von Angus Chemical Company, Northbrook)

B4 2,2'-(1,3-Phenyl)-bis-(2-oxazolin) (1,3-PBO® von Takeda Chemical Industries, Ltd., Osaka)

B5 2,2'-(1,4-Phenyl)-bis-(2-oxazolin) (1,4-PBO® von Takeda Chemical Industries, Ltd., Osaka).

25

## Beispiele 1 bis 21

## Herstellung der thermoplastischen Formmassen

30

Die, die Komponente A) bildenden Monomere, ggf. die jeweiligen Antioxidationsmittel AO und die jeweiligen Komponenten B) wurden in einen Reaktor, der mit einem durch Öl beheizten Mantel, einem Rührer, der der inneren Krümmung des Reaktors angepaßt war und einen so gering wie möglichen Abstand zur Reaktorwand aufwies, einer Vakuumanlage, einer Stickstoffversorgung und den üblichen Meß- und Regeleinrichtungen ausgerüstet war, eingebracht. Die Umsetzung erfolgte innerhalb von 90 Minuten bei einem Druck von 1 bar und bei einer Temperatur, die am Ende dieser Umsetzung bei 220°C lag, wobei entstehendes Methanol aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde. Anschließend wurde die Temperatur auf 250°C erhöht, der Druck innerhalb von 30 Minuten auf kleiner 1 mbar abgesenkt und 2 Stunden lang polymerisiert. Hierbei wurde überschüssiges 1,4-Butandiol entfernt. Man erhielt eine viskose Schmelze, die durch eine Düse in Wasser extrudiert, dann granuliert und getrocknet wurde.

40

## Vergleichsbeispiele V1 bis V7

## Vergleichsbeispiel V1

45

Es wurde wie in den Beispielen 1 bis 21 gearbeitet, jedoch ohne den Zusatz eines Antioxidationsmittels AO und ohne den Zusatz einer Komponente B).

## Vergleichsbeispiele V2 bis V7

50

Es wurde wie in den Beispielen 1 bis 21 gearbeitet, jedoch ohne den Zusatz einer Komponente B), dafür wurde in den Vergleichsbeispielen V2, V4 und V7 als Stabilisator S ein aromatisches Polycarbodiimid (Stabaxol®P von Bayer) zugegeben.

Die relativen Viskositäten  $V_{rel}$  der Polymeren wurden bei 25°C an Lösungen aus Phenol/Chlorbenzol (50 : 50 Gew.-Teile) mit einer Polymerkonzentration von 0,005 g/cm<sup>3</sup> analog zu DIN 53 726 bestimmt.

55

Die Carboxylzahl COOH [meq/kg] wurde nach einer potentiographischen Methode analog zu Polyethylenterephthalat bestimmt.

Die Bestimmung der Dichte [g/cm<sup>3</sup>] erfolgte nach DIN 53 479, die der Shore-D-Härte nach DIN 53 505 und die des Schmelzindex MFI (Melt Flow Index) [g/10 min] bei 230°C und 2,16 kg Belastung nach DIN 53 735. Nach der DIN 53 455 wurden die Zugfestigkeit  $\sigma_B$  [N/mm<sup>2</sup>], die Zugdehnung  $\epsilon_B$  [%], die Zugfestigkeit bei 100% Dehnung  $\sigma_{B100}$  [N/mm<sup>2</sup>], die Zugfestigkeit bei 300% Dehnung  $\sigma_{B300}$  [N/mm<sup>2</sup>], die Streckspannung  $\sigma_S$  [N/mm<sup>2</sup>] und die Streckdehnung  $\epsilon_S$  [%] bestimmt.

60

Die Bestimmung des E-Moduls [N/mm<sup>2</sup>] erfolgte nach DIN 53 457.

Die Kerbschlagzähigkeit  $a_k$  [kJ/m<sup>2</sup>]/[% Bruch] bei +23°C und -40°C wurden nach DIN 53 453, der Plastechontest  $WF_{max}$  [NM]/ $W_{ges}$  [Nm] bei +23°C und -40°C nach DIN 53 443 bestimmt.

65

Die Bestimmung der Vicat-Temperaturen A (bei 9,81 N) und B (bei 49,05 N) erfolgten nach DIN 53 460.

Die Wärme- und Hydrolyselagerungsversuche wurden an den in der DIN 53 455 beschriebenen Prüfkörpern durchgeführt.

Der Viskositätsabbau wird als prozentuale Abnahme der relativen Viskosität durch die Wärmelagerung bzw. Hydrolyse gegeben.

Über die Zusammensetzungen und Eigenschaften geben die folgenden Tabellen Aufschluß.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
10 Zusammensetzung:							
DMT [Gew.-Teile]	61,4	61,4	61,4	61,5	61,1	43,0	62,0
PTHF [Gew.-Teile]	31,7	31,7	31,7	31,8	31,6	54,6	32,1
BD [Gew.-Teile]	33,3	33,3	33,3	33,4	33,1	19,6	33,6
TBOT [Gew.-Teile]	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,09	0,07
15 $\Sigma$ Komponente A)	98,5	98,5	98,5	98,8	98,0	98,5	99,5
[Gew.-%]							
AO1 [Gew.-%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	—
AO2 [Gew.-%]	0,5	0,5	0,5	—	—	0,5	—
AO3 [Gew.-%]	—	—	—	0,5	0,5	—	—
20 B1 [Gew.-%]	0,5	—	—	—	—	—	—
B2 [Gew.-%]	—	0,5	—	—	—	—	—
B3 [Gew.-%]	—	—	0,5	0,2	1,0	—	—
B4 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	0,5	0,5
B5 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
25 S [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
30 Zusammensetzung:							
DMT [Gew.-Teile]	61,7	61,7	61,4	61,7	61,7	61,7	61,7
35 PTHF [Gew.-Teile]	31,9	31,9	31,7	31,9	31,9	31,9	31,9
BD [Gew.-Teile]	33,5	33,5	33,3	33,5	33,5	33,5	33,5
TBOT [Gew.-Teile]	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
$\Sigma$ Komponente A)	99,0	99,0	98,5	99,0	99,0	99,0	99,0
[Gew.-%]							
40 AO1 [Gew.-%]	—	—	1,0	0,5	—	—	0,3
AO2 [Gew.-%]	—	—	—	—	0,5	—	0,5
AO3 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	0,5	—
B1 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B2 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
45 B3 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—
B4 [Gew.-%]	1,0	—	0,5	—	0,5	—	0,2
B5 [Gew.-%]	—	1,0	—	0,5	—	0,5	—
S [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21	
Zusammensetzung:								5
DMT [Gew.-%Teile]	61,7	61,4	61,4	61,1	61,1	60,5	60,5	
PTHF [Gew.-%Teile]	31,9	31,7	31,7	31,6	31,6	31,3	31,3	
BD [Gew.-%Teile]	33,5	33,3	33,3	33,1	33,1	32,8	32,8	
TBOT [Gew.-%Teile]	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	10
≙ Komponente A)	99,0	98,5	98,5	98,0	98,0	97,0	97,0	
[Gew.-%]								
AO1 [Gew.-%]	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	
AO2 [Gew.-%]	—	—	—	0,5	—	—	1,0	
AO3 [Gew.-%]	0,5	0,5	0,5	—	0,5	1,0	—	15
B1 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—	
B2 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—	
B3 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—	
B4 [Gew.-%]	—	0,5	—	1,0	—	1,0	1,0	
B5 [Gew.-%]	0,2	—	0,5	—	1,0	—	—	20
S [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7	
Zusammensetzung:								25
DMT [Gew.-%Teile]	62,3	61,7	43,0	43,0	61,7	61,7	61,7	30
PTHF [Gew.-%Teile]	32,2	31,9	54,6	54,6	31,9	31,9	31,9	
BD [Gew.-%Teile]	33,8	33,5	19,6	19,6	33,5	33,5	33,5	
TBOT [Gew.-%Teile]	0,07	0,06	0,09	0,09	0,06	0,06	0,06	35
≙ Komponente A)	100,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	
[Gew.-%]								
AO1 [Gew.-%]	—	0,3	0,5	0,3	1,0	0,5	0,5	
AO2 [Gew.-%]	—	0,5	0,5	0,5	—	0,5	—	
AO3 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	0,5	
B1 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—	40
B2 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—	
B3 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—	
B4 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—	
B5 [Gew.-%]	—	—	—	—	—	—	—	
S [Gew.-%]	—	0,2	—	0,2	—	—	—	45

Tabelle 2

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	
V <sub>rel</sub>	1,99	1,95	1,94	1,98	1,88	2,32	2,01	50
COOH [meq/kg]	49	22	31	25	15	30	45	
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,16	1,17	1,17	1,17	1,17	1,12	1,17	55
Shore D Härte	58	58	58	58	58	40	59	
MFI [g/10 min]	21	14	21	18	30	21	19	
σ <sub>B</sub> [N/mm <sup>2</sup> ]	31	30	32	32	30	16	33	
ε <sub>B</sub> [%]	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	60
σ <sub>B100</sub> [N/mm <sup>2</sup> ]	15	16	15	16	16	9	15	
σ <sub>B300</sub> [N/mm <sup>2</sup> ]	21	24	21	23	21	12	22	
σ <sub>s</sub> [N/mm <sup>2</sup> ]	15	—	15	8	16	8	16	
ε <sub>s</sub> [%]	26	—	25	13	25	47	25	
E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	193	195	202	230	230	—	189	65

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
5							
$V_{rel}$	2,03	2,15	1,95	2,08	2,08	2,04	2,02
COOH [meq/kg]	26	25	9	19	40	21	44
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,18	1,17	1,19	1,18	1,16	1,17	1,16
Shore D Härte	59	59	58	58	58	58	58
10 MFI [g/10 min]	19	47	19	16	14	19	16
$\sigma_B$ [N/mm <sup>2</sup> ]	34	30	31	32	33	31	34
$\epsilon_B$ [%]	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500
$\sigma_{B100}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	16	15	14	15	16	14	16
$\sigma_{B300}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	23	21	21	21	22	21	22
15 $\sigma_s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	16	16	14	15	16	15	16
$\epsilon_s$ [%]	26	24	26	25	26	24	27
E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	180	248	159	217	200	211	180

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
25							
$V_{rel}$	2,12	2,00	2,07	2,05	2,00	2,01	2,01
COOH [meq/kg]	24	19	26	30	15	18	23
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17
Shore D Härte	59	59	59	58	58	59	58
MFI [g/10 min]	18	23	15	12	18	17	12
30 $\sigma_B$ [N/mm <sup>2</sup> ]	32	32	31	33	31	30	31
$\epsilon_B$ [%]	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500
$\sigma_{B100}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	15	15	15	14	15	15	15
$\sigma_{B300}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	21	22	21	21	21	21	22
$\sigma_s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	15	16	15	14	15	15	15
35 $\epsilon_s$ [%]	26	26	25	24	26	25	26
E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	203	203	207	189	212	197	195

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7
45							
$V_{rel}$	1,94	1,97	2,32	2,32	2,00	1,98	2,00
COOH [meq/kg]	41	36	46	33	26	38	38
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,19	1,17	1,14	1,11	1,18	1,17	1,17
Shore D Härte	59	58	40	40	59	58	58
MFI [g/10 min]	76	20	29	25	21	21	14
50 $\sigma_B$ [N/mm <sup>2</sup> ]	25	28	13	12	28	28	28
$\epsilon_B$ [%]	> 500	> 500	> 500	> 500	480	> 500	> 500
$\sigma_{B100}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	15	14	7	7	15	15	15
$\sigma_{B300}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	17	18	—	9	22	21	21
$\sigma_s$ [N/mm <sup>2</sup> ]	16	18	6	—	15	15	15
55 $\epsilon_s$ [%]	23	20	26	—	25	22	22
E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	250	197	—	—	196	214	205

Tabelle 3

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	
$a_k [k]/m^2$ [% Bruch] bei +23°C	0/0	—	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	5
$a_k [k]/m^2$ [% Bruch] bei -40°C	22/50	—	9/17	0/0	—	0/0	0/0	
Plastechontest $WF_{max} [Nm]/W_{ges}$ [Nm] bei +23°C	12/25	12/20	13/23	16/32	13/24	8/11	—	10
Plastechontest $WF_{max} [Nm]/W_{ges}$ [Nm] bei -40°C	26/52	24/44	23/38	23/40	16/30	17/27	—	
Vicat-Temperatur A (9,81 N) [°C]	181	—	182	185	—	113	185	15
Vicat-Temperatur B (49,05 N) [°C]	80	—	82	79	—	**	86	
** nicht meßbar.								20

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	
$a_k [k]/m^2$ [% Bruch] bei +23°C	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	25
$a_k [k]/m^2$ [% Bruch] bei -40°C	0/0	20/90	25/70	0/0	—	0/0	0/0	30
Plastechontest $WF_{max} [Nm]/W_{ges}$ [Nm] bei +23°C	17/29	10/21	—	11/22	—	11/24	14/26	
Plastechontest $WF_{max} [Nm]/W_{ges}$ [Nm] bei -40°C	29/61	20/36	—	19/35	—	21/38	22/48	35
Vicat-Temperatur A (9,81 N) [°C]	185	187	185	187	187	—	—	
Vicat-Temperatur B (49,05 N) [°C]	84	98	87	86	82	—	—	40

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21	
$a_k [k]/m^2$ [% Bruch] bei +23°C	0/0	0/0	0/0	—	0/0	0/0	0/0	50
$a_k [k]/m^2$ [% Bruch] bei -40°C	—	—	0/0	—	0/0	—	—	
Plastechontest $WF_{max} [Nm]/W_{ges}$ [Nm] bei +23°C	10/21	12/23	11/25	—	11/24	—	—	55
Plastechontest $WF_{max} [Nm]/W_{ges}$ [Nm] bei -40°C	20/37	22/41	20/37	—	20/38	—	—	
Vicat-Temperatur A (9,81 N) [°C]	—	—	186	185	186	—	—	60
Vicat-Temperatur B (49,05 N) [°C]	—	—	83	75	85	—	—	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7
5							
	$a_k [k]/m^2$ [% Bruch] bei +23°C	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	$a_k [k]/m^2$ [% Bruch] bei -40°C	6/100	70/100	0/0	0/0	53/20	—
10	Plastechontest $WF_{max} [Nm]/W_{ges}$ [Nm] bei +23°C	13/24	17/34	—	—	—	—
	Plastechontest $WF_{max} [Nm]/W_{ges}$ [Nm] bei -40°C	24/39	26/50	—	—	—	—
15	Vicat-Temperatur A (9,81 N) [°C]	185	186	113	112	186	—
	Vicat-Temperatur B (49,05 N) [°C]	83	87	**	**	87	—
20							

\*\* nicht meßbar.

Tabelle 4

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
30							
	Viskositätsabbau nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	21	20	17	—	15	11
35	COOH nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	69	55	41	—	35	31
40	Shore D Härte nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	57	58	60	—	59	38
45	$\sigma_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm <sup>2</sup> ]	26	25	28	—	25	13
50	$\epsilon_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	500	400	500	—	400	500
55							
60							
65							

Tabelle 4 (Fortsetzung)

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	
Viskositätsabbau nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	18	20	11	21	20	19	18	5
COOH nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	52	70	26	57	79	55	74	10
Shore D Härte nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	59	59	58	59	59	58	59	15
$\sigma_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm <sup>2</sup> ]	29	26	30	26	28	27	29	20
$\epsilon_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	430	411	500	465	465	467	490	25
								30

Tabelle 4 (Fortsetzung)

	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21	
Viskositätsabbau nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	23	18	20	18	17	14	15	35
COOH nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	46	43	57	41	45	38	43	40
Shore D Härte nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	58	60	58	61	58	59	58	45
$\sigma_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm <sup>2</sup> ]	25	24	25	28	27	28	27	50
$\epsilon_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	417	403	462	500	430	500	500	55
								60

Tabelle 4 (Fortsetzung)

		Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7
5								
	Viskositätsabbau nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	27	21	—	—	24	24	22
10	COOH nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	80 (pH 4)	75	—	—	70	69	70
15	Shore D Härte nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	59	60	—	—	59	60	59
20	$\sigma_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm²]	18	21	—	—	23	23	22
25	$\epsilon_B$ nach 14tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	25	400	—	—	380	445	378
30								

Tabelle 5

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	
35								
	Viskositätsabbau nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	22	21	22	—	20	17	26
40	COOH nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	77	69	51	—	45	44	79
45	[meq/kg] Shore D Härte nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	58	58	60	—	59	38	57
50	[N/mm <sup>2</sup> ] $\sigma_B$ nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	18	24	25	—	21	12	20
55	[N/mm <sup>2</sup> ] $\epsilon_B$ nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	30	380	440	—	300	500	100
60								



Tabelle 5 (Fortsetzung)

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	
Viskositätsabbau nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	25	23	11	27	26	25	25	5
COOH nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	70	74	29	72	86	63	88	10
Shore D Härte nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	59	59	59	59	58	58	58	15
$\sigma_B$ nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm <sup>2</sup> ]	25	24	30	23	25	24	26	20
$\epsilon_B$ nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	280	280	500	323	430	410	450	25
								30

Tabelle 5 (Fortsetzung)

	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21	
Viskositätsabbau nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	28	25	26	20	21	20	21	35
COOH nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [meq/kg]	80	52	70	64	56	49	51	40
Shore D Härte nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C	58	59	58	60	58	58	58	45
$\sigma_B$ nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [N/mm <sup>2</sup> ]	23	21	22	26	24	26	25	50
$\epsilon_B$ nach 18tägiger Wasserlagerung in vollentsalztem Wasser bei 95°C [%]	320	180	382	500	422	487	485	55
								60

Tabelle 5 (Fortsetzung)

	Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7
5							
	33	27	—	—	30	30	28
10							
	85 (pH 4)	82	—	—	83	82	88
15							
	59	60	—	—	59	59	59
20							
	13	17	—	—	19	18	16
25							
	7	30	—	—	31	34	18
30							

Tabelle 6

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
35							
	19	19	12	—	10	17	100 nach 1 Tag
40							
	47	42	33	—	13	30	*
45							
	60	60	61	—	61	38	*
50							
	22	25	26	—	26	11	*
55							
	255	390	431	—	13	350	*

\* nach 1 Tag zerstört.

Tabelle 6 (Fortsetzung)

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	
Viskositätsabbau nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	100 nach 1 Tag	100 nach 1 Tag	19	27	17	8	19	5
COOH nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [meq/kg]	*	*	54	53	—	31	—	10
Shore D Härte nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C	*	*	61	60	61	61	61	15
$\sigma_B$ nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [N/mm <sup>2</sup> ]	*	*	6	15	31	29	28	
$\epsilon_B$ nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	*	*	3	100	500	480	436	20
* nach 1 Tag zerstört.								

Tabelle 6 (Fortsetzung)

	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21	
Viskositätsabbau nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	13	8	11	15	10	16	14	30
COOH nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [meq/kg]	40	5	30	41	24	33	39	35
Shore D Härte nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C	60	61	61	61	61	60	60	40
$\sigma_B$ nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [N/mm <sup>2</sup> ]	27	28	28	27	26	25	26	
$\epsilon_B$ nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150°C [%]	440	463	474	500	384	353	425	45

50

55

60

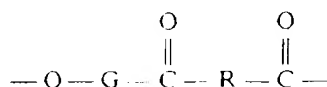
65

Tabelle 6 (Fortsetzung)

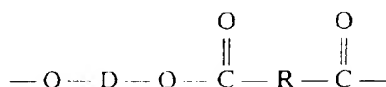
	Vergleichs- beispiel V1	Vergleichs- beispiel V2	Vergleichs- beispiel V3	Vergleichs- beispiel V4	Vergleichs- beispiel V5	Vergleichs- beispiel V6	Vergleichs- beispiel V7	
5								
	Viskositätsabbau nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150° C [%]	100 nach 1 Tag	15	—	—	100	16	17
10	COOH nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150° C [meq/kg]	*	50	—	—	zerstört	61	58
	Shore D Härte nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150° C	*	59	—	—	zerstört	60	59
15	$\sigma_B$ nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150° C [N/mm <sup>2</sup> ]	*	24	—	—	zerstört	24	23
20	$\epsilon_B$ nach 7tägiger Wärmelagerung bei 150° C [%]	*	50	—	—	zerstört	370	4350
25	* nach 1 Tag zerstört.							

## Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten
  - A) 0,1 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polyester-Elastomeren,
  - B) 0,1 bis 10 Gew.-% einer Oxazolin-Verbindung und
  - C) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) aufgebaut ist aus Einheiten



und



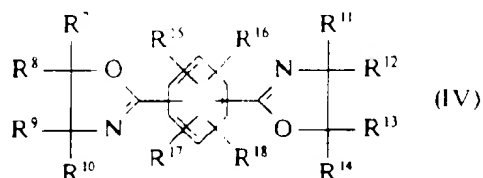
wobei

G einen zweiwertigen Rest, der nach der Entfernung der terminalen Hydroxylgruppen aus einem Poly(alkylenoxid)glykol verbleibt,

D einen zweiwertigen Rest, der nach Entfernung der terminalen Hydroxylgruppen aus einem zweiwertigen Diol verbleibt, und

R einen zweiwertigen Rest, der nach Entfernung der Carboxylgruppen aus einer Dicarbonsäure verbleibt, darstellen.

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Komponente A), Antioxidationsmittel enthält.
4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) 2-Oxazoline eingesetzt werden.
5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) Bisoxazoline der allgemeinen Formel IV



in der die Substituenten  $R^7$  bis  $R^{18}$  die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoffatome, Alkyl-, Aryl-, Hydroxyalkyl-, Hydroxyaryl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxyaryl-, Alkylester-, Arylester-, Acyloxyalkyl-, Acyloxyaryl-, Halogenalkyl-, Halogenaryl-, Nitroalkyl-, Nitroaryl-, Benzamidoalkyl-, Benzamidoaryl-, Hydroxyaminocarbonyl-, Perhaloalkyl-, Perhaloaryl-, Halogen-, Amino-, Vinyl- oder Mercaptogruppen, wobei die Alkylreste jeweils 1 bis 22 C-Atome aufweisen und die Arylreste 6 bis 14 C-Atome, eingesetzt werden.

6. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die, die Komponente A) bildenden Monomeren, gegebenenfalls mit einem Antioxidationsmittel, bei Temperaturen von 200 bis 270°C mit der Komponente B) und gegebenenfalls mit der Komponente C) unter inniger Vermischung umsetzt.

7. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

8. Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als wesentliche Komponente.

- Leerseite -